

**Einfluß oxidischer Zusätze  
auf die Phasenbildung und die Schalteigenschaften von  
Kontaktwerkstoffen auf Silber/Zinnoxid-Basis**

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte

**Dissertation**

eingereicht von

**Diplom-Ingenieur Muriel Graff**

aus Colmar, Frankreich

Berichter: Prof. Dr. H.E. Exner

Mitberichter: Prof. Dr. J. Breme

Prof. Dr. H. Ortner

Tag der Einreichung: 20.12.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 01.02.2001

Darmstadt, Dezember 2000

D 17

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>4</b>
2.1	Phasen im $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ -System .....	4
2.2	Wechselwirkungen Kontaktwerkstoff - Lichtbogen beim Schalten.....	7
2.2.1	Schaltgefüge .....	7
2.2.2	Lichtbogenbeweglichkeit beim Ausschalten .....	8
2.2.3	Abbrand beim Ausschalten und Kontaktwiderstand .....	12
<b>3</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>15</b>
3.1	Materialien und ihre Herstellung .....	15
3.2	Schaltversuche im Ausschalt-Modellschalter.....	18
3.3	Glühversuche .....	21
3.3.1	Ag/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramm .....	21
3.3.2	Untersuchung der Porenbildung .....	22
3.3.3	Herstellung der Wismut-Wolframate .....	22
3.3.4	Benetzungsversuche .....	22
3.4	Analysemethoden.....	23
<b>4</b>	<b>Bildung und Eigenschaften der Phasen</b>	<b>25</b>
4.1	Ag/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramm .....	25
4.2	Phasenbildung.....	26
4.3	Herstellung und Analyse der Mischoxide.....	32
4.3.1	Herstellung von Wismut-Stannat und Wismut-Wolframat .....	32
4.3.2	Stabilität der Komponenten .....	36
4.3.3	Ergebnisse der Benetzungsversuche.....	37
4.4	Diskussion.....	42

<b>5</b>	<b>Vorgänge beim Schalten</b>	<b>46</b>
5.1	Beschreibung des Schaltgefüges.....	46
5.2	Porenbildung.....	49
5.3	Ergebnisse der Schaltversuche .....	51
5.3.1	Einlaufeffekt .....	51
5.3.2	Abbrand .....	52
5.3.3	Kontaktwiderstand.....	54
5.4	Diskussion.....	55
5.4.1	Porenbildung.....	55
5.4.2	Zusammenhang zwischen Abbrand und Schaltgefüge.....	57
5.4.3	Zusammenhang zwischen Kontaktwiderstand und Schaltgefüge ....	62
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>67</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>76</b>
8.1	Symbolverzeichnis.....	76
8.2	Phasendiagramme .....	78
8.3	Wertetabellen .....	79
8.4	Ergebnisse der Härtemessung und der Biegeversuche .....	80

## 1 Einleitung

In der Energietechnik (im Bereich der Schaltströme von 100 bis 5000 A) werden in Europa hauptsächlich Kontaktwerkstoffe auf Ag/SnO<sub>2</sub>-Basis verwendet. Sie ersetzen die toxischen Ag/CdO-Werkstoffe. Typische Zusammensetzungen dieser Werkstoffe sind 88 - 92 gew% Silber, 8 - 12 gew% Oxide, wobei 0,1 - 2,0 gew% Zusätze sind. Diese Werkstoffe werden entweder auf pulvermetallurgischem Wege oder durch innere Oxidation hergestellt.

In der Vergangenheit wurden viele Untersuchungen bezüglich der Schalttechnik durchgeführt. Die Geometrie und die Mechanik der Schaltgeräte wurden dementsprechend optimiert. Auf dem Gebiet der Kontaktwerkstoffe wurde deutlich weniger geforscht. Die Mechanismen, die zum Abbrand führen oder einen hohen Kontaktwiderstand verursachen, sind zwar bekannt, aber die Korrelation zum Werkstoff bzw. zu den Zusätzen und ihren Eigenschaften bedarf noch weiterer Untersuchungen. Deswegen werden neue Werkstoffe noch meistens mit der Trial- and Error-Methode entwickelt. Die Zusätze werden empirisch ausgewählt und getestet.

Um eine gezielte Werkstoffentwicklung betreiben zu können, müssen die Zusammenhänge zwischen Werkstoff und Schalteigenschaften verstanden sein. In dieser Arbeit werden Materialien mit systematisch variierten Anteilen an Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und/oder WO<sub>3</sub>-Zusätzen vor dem Schalten charakterisiert. Die Eigenschaften der nach der Herstellung vorhandenen Phasen werden untersucht. Die Wechselwirkungen zwischen Lichtbogen und Gefüge während des Schaltvorganges werden anhand der quantitativ ausgewerteten Gefüge an der Schaltfläche nach dem Schalten nachvollzogen, so daß die Porenbildung und der Einfluß des Gefüges auf die Lichtbogenbeweglichkeit und auf den Kontaktwiderstand geklärt werden. So können gezielt neue Zusätze anhand ihrer Eigenschaften ausgewählt werden, die ein optimales Gefüge an der Schaltfläche und dementsprechend ein gutes Schaltverhalten bei den verwendeten Schaltbedingungen ermöglichen.

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Phasen im $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ -System

In der Literatur finden sich zwei Phasendiagramme vom System  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ . Sie sind in Abbildung 2.1 und Abbildung 2.2 dargestellt.

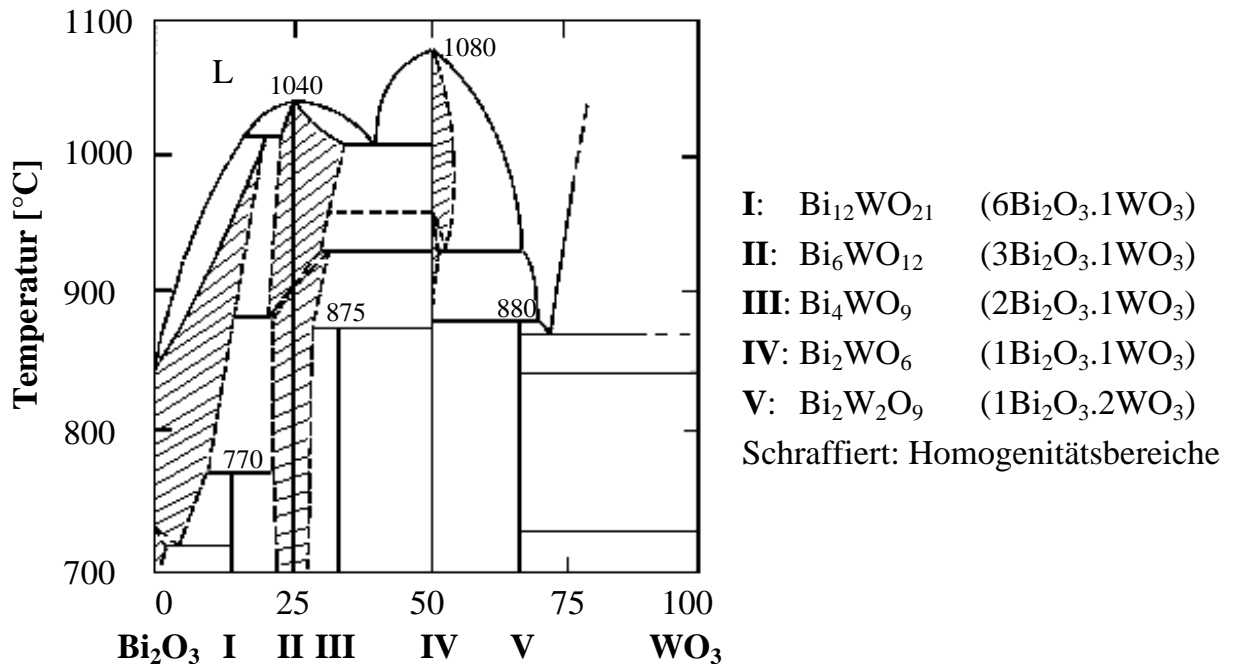


Abbildung 2.1:  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ -Phasendiagramm nach Speranskaya (1970)

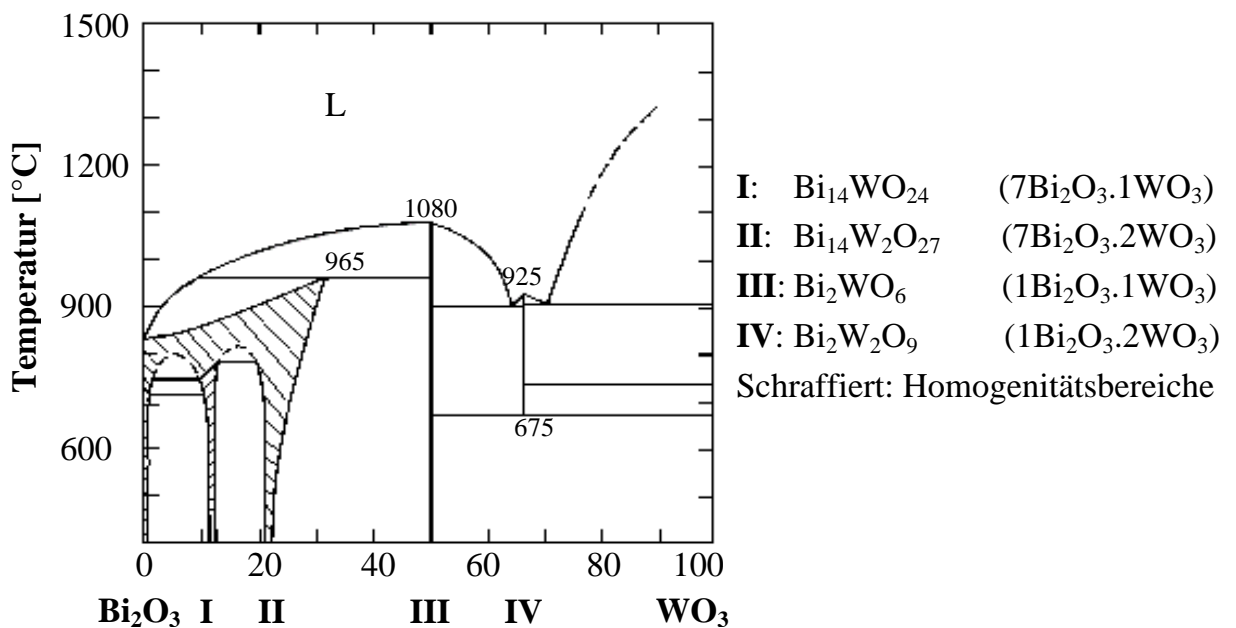


Abbildung 2.2:  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ -Phasendiagramm nach Hoda und Chang (1974)

Die Phasendiagramme unterscheiden sich stark, zum Teil werden sogar die Phasenregeln verletzt. Speranskaya (1970) hat fünf Wismut-Wolframate festgestellt, während Hoda und Chang (1974) vier Mischoxide beobachtet haben.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  und  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  haben beide gefunden. Bei den restlichen Mischoxiden gibt es Unstimmigkeiten, die auch bei röntgenographischen und thermischen Untersuchungen anderer Arbeiten vorhanden sind. Eine Übersicht der Ergebnisse verschiedener Autoren zeigt Abbildung 2.3.

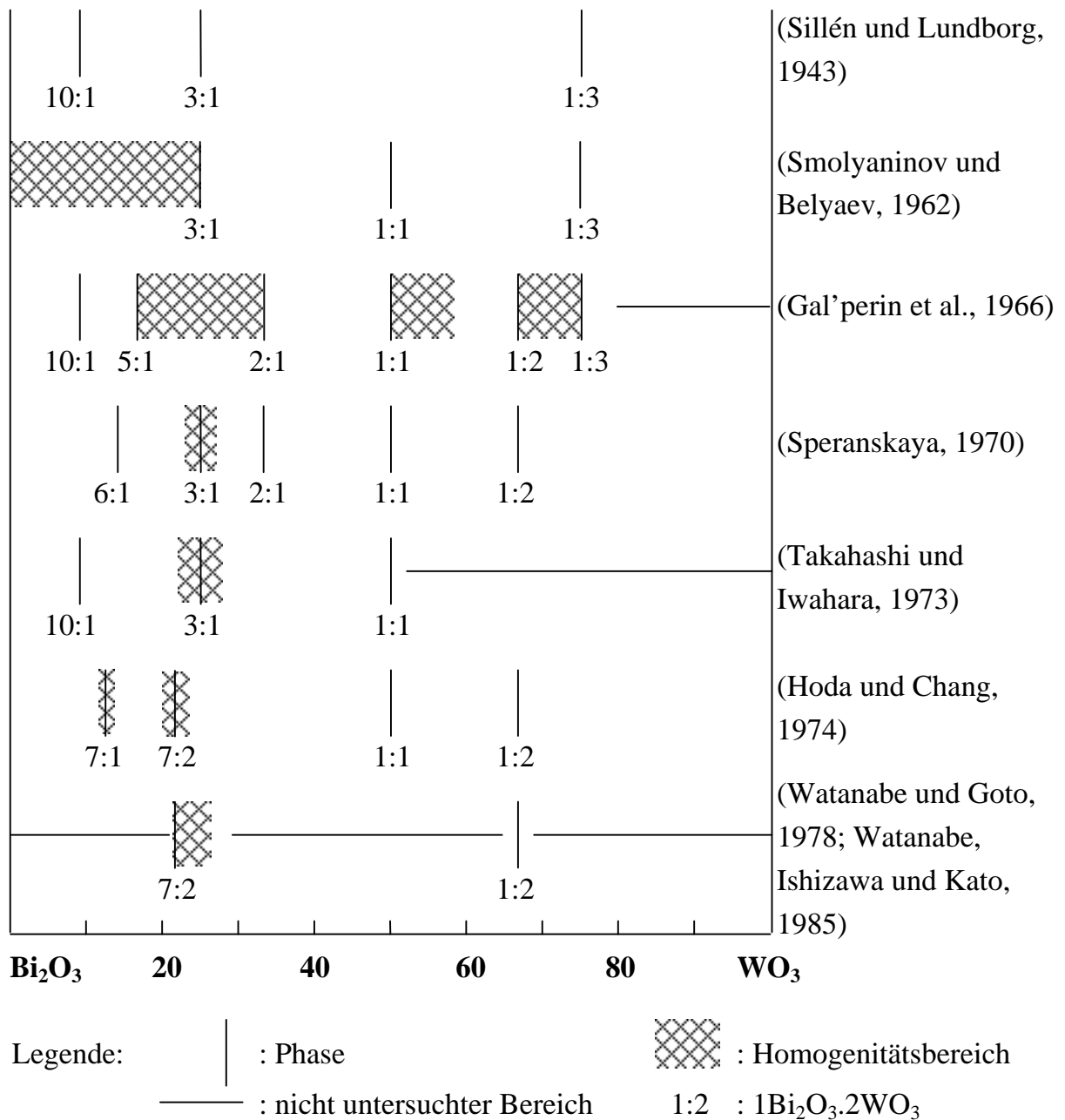


Abbildung 2.3: Chronologische Übersicht der von verschiedenen Autoren beobachteten Phasen im System  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$  bei  $700^\circ\text{C}$

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$ ) wird von allen Autoren außer Sillén und Lundborg (1943) gefunden. Gal'perin et al. (1966) finden einen Homogenitätsbereich auf der  $\text{WO}_3$ -Seite, der von den anderen Autoren nicht oder erst bei höherer Temperatur beobachtet wird.  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  ( $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ ) wurde als erstes von Gal'perin et al. (1966) entdeckt. Speranskaya (1970) bezweifelt die Existenz von  $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  ( $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$ ) bzw. des Homogenitätsgebiets zwischen  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  und  $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  entschieden. Untersuchungen von Watanabe und Goto (1978) bestätigen die Version des Phasendiagramms von Speranskaya (1970) bezüglich der Stabilität von  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ .

Die  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -reiche Seite des Zustandsdiagramms ist stark umstritten. Alle Autoren erwähnen eine Phase bzw. einen Homogenitätsbereich zwischen  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$  und  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$ . Die ersten Untersuchungen weisen auf eine kubisch flächenzentrierte  $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$ -Phase ( $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$ ) hin, die sich bei  $900^\circ\text{C}$  in eine Hochtemperaturphase umwandelt und eventuell einen Homogenitätsbereich hat (Speranskaya, 1970). Einige Reflexe des Röntgendiffraktogramms bleiben bei dieser Auffassung aber unerklärt.

Hoda und Chang (1974) haben als erste auf ein kubisch flächenzentriertes  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ -Mischoxid ( $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ ) hingewiesen. Die Autoren sind der Ansicht, diese Phase habe ähnliche Röntgenreflexe wie Proben im Homogenitätsbereich zwischen  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$  und  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$  von Gal'perin et al. (1966). Takahashi und Iwahara (1973) kombinieren die Ergebnisse von Röntgenanalysen und von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. Da die maximale elektrische Leitfähigkeit bei 22 mol%  $\text{WO}_3$  gemessen wird, schließen sie, daß die untere Grenze des Homogenitätsbereiches von  $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$  bei dieser Zusammensetzung liegt. Die elektrische Leitung wird von Sauerstoff-Ionen übernommen und die kubisch flächenzentrierte Struktur von  $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$  ist vom Fluorit-Typ, wobei einer der 8 Ionenplätze vakant ist. Als Zusammensetzung geben Takahashi und Iwahara (1973) die Bruttoformel  $\text{Bi}_{24/7}\text{W}_{4/7}\text{O}_{48/7}^{?8/7}$  (?: Sauerstofflücke) an.

Watanabe, Ishizawa und Kato (1985) verknüpfen die Vorstellungen von Takahashi und Iwahara (1973) und Hoda und Chang (1974) und schlagen einen Homogenitätsbereich mit tetragonaler Struktur ( $\text{I4}_1/\text{a}$ ) vor. Die tetragonale Struktur ermöglicht es, alle Röntgenreflexe einzuordnen. Die tetragonale Zelle enthält 10 kubisch flächenzentrierte Subzellen und 40  $(\text{Bi},\text{W})\text{O}_{2-x}$  Einheiten. Watanabe, Ishizawa und Kato (1985) nehmen die Zusammensetzung  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  an, wobei 15,6% der Sauerstoffstellen vakant sind und ein breiter Homogenitätsbereich auftritt. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme zeigt eine Änderung der Gitterparameter zwischen 22 und 27

mol%  $\text{WO}_3$ , welche die Grenzen des Homogenitätsgebietes definieren. Speranskaya (1970) fand bisher als einziger eine  $\text{Bi}_{12}\text{WO}_{21}$ -Phase ( $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$ ). Deren Existenz wird von Takahashi und Iwahara (1973) widerlegt. Hoda und Chang (1974) erwähnen eine  $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ -Phase ( $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$ ), die sie als identisch mit dem z. B. von Gal'perin et al. (1966) gefundene  $\text{Bi}_{20}\text{WO}_{33}$  ( $10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$ ) annehmen. Diese Phase ist je nach Autor bis zu maximal  $780^\circ\text{C}$  stabil. Die Hochtemperaturphase von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bildet einen breiten Homogenitätsbereich bis maximal 18 mol%  $\text{WO}_3$  bei  $1014^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Wechselwirkungen Kontaktwerkstoff - Lichtbogen beim Schalten

### 2.2.1 Schaltgefüge

Schon nach der ersten Schaltung ändert sich das Gefüge im oberflächennahen Bereich der Elektroden deutlich. Der Ausgangszustand ist ein Metall-Matrix-Verbundwerkstoff mit kleinen, feinverteilten oxidischen Partikeln. Die Charakteristiken des Gefüges von Kontaktwerkstoffen auf Ag/ZnO-Basis nach dem Ausschalten hoher Ströme werden von Ambier et al. (1990) in 5 Kategorien klassifiziert (Abbildung 2.4):

- Silber-Bereiche: Oxidfreie Bereiche an der Schaltfläche,
- Oxidschichten: Ansammlung von Oxidteilchen im schaltflächennahen Bereich,
- Poren: Hohlräume, deren Wand mit Oxiden bedeckt ist,
- Netze: Anordnung der Oxide als Netz im Silber und
- Zellen: Sphäroide, deren Wand mit Oxid bedeckt und deren Mitte mit Silber gefüllt ist.

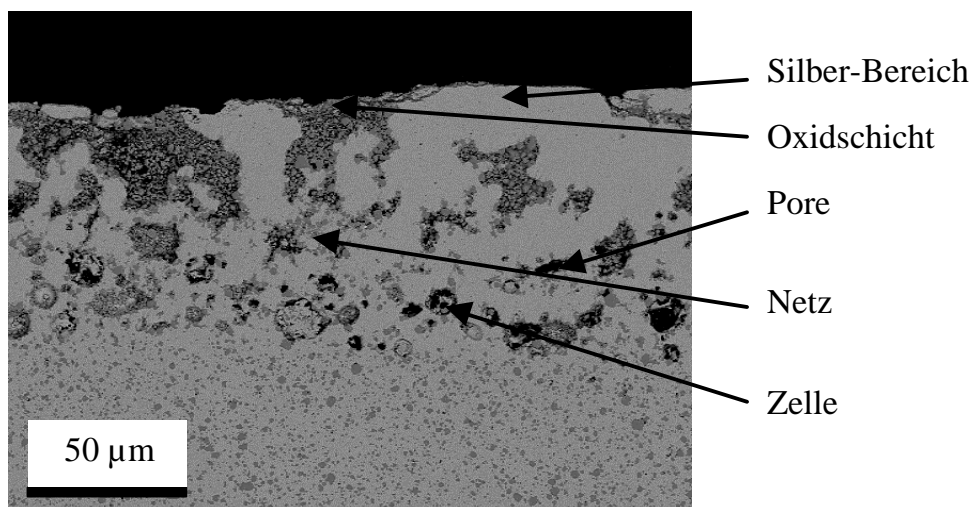


Abbildung 2.4: Charakteristiken des Schaltgefüges



Ursachen für die Entstehung der Poren können entweder eine Porosität im Ausgangszustand, eine Sauerstoffabgabe beim Erstarren von Ag oder das Abdampfen von Oxiden sein (Ambier et al., 1990). Dieselben Kategorien von Gefügebestandteilen werden für Kontaktwerkstoffe auf Ag/SnO<sub>2</sub>-Basis festgestellt (Bourda et al., 1992). Der Einfluß von Zusätzen auf das Gefüge wird in dieser Arbeit untersucht. WO<sub>3</sub> verursacht die Bildung von Zellen, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Bildung von Netzen. Beide Effekte werden auf eine Verbesserung der Benetzung von Ag auf SnO<sub>2</sub> zurückgeführt.

### 2.2.2 Lichtbogenbeweglichkeit beim Ausschalten

Beim Ausschalten werden die Kontaktstücke getrennt. Der Querschnitt der Berührungsflächen an der rauhen Elektrodenoberfläche nimmt ab, was zu einer Erhöhung der Stromdichte, der Spannung und demzufolge der Temperatur führt (Schröder, 1997). Sobald die Schmelztemperatur,  $T_m$ , an den Berührungsstellen erreicht wird, entsteht eine Schmelzbrücke zwischen den Kontaktstücken (Abbildung 2.5), die sich zunächst stabil ausweitet und dann explosionsartig verdampft, wenn die Siedetemperatur,  $T_v$ , erreicht ist (Burkhard, 1974). Der Metaldampf aus der ehemaligen Schmelzbrücke wird ionisiert und ein Lichtbogen entsteht daraus.

Der Lichtbogen besteht aus einer Säule und einem Fußpunkt auf jeder Elektrode. Die Säule ist ein Plasma von Elektronen und Ionen und wird beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds in eine bestimmte Laufrichtung gedrängt. Die Fußpunkte verharren wegen des Abdampfens des Elektrodenmaterials an ihrer Entstehungsstelle bis eine Lichtbogenmindestlänge erreicht wird (Belbel und Siffroi, 1982), bei der die Lichtbogensäule und die -fußpunkte in die Laufrichtung abgelenkt werden. Die Verweildauer des Lichtbogens auf den Kontaktstücken beim Ausschalten wird anhand des Spannungsverlaufs abgeschätzt (Abbildung 2.6).

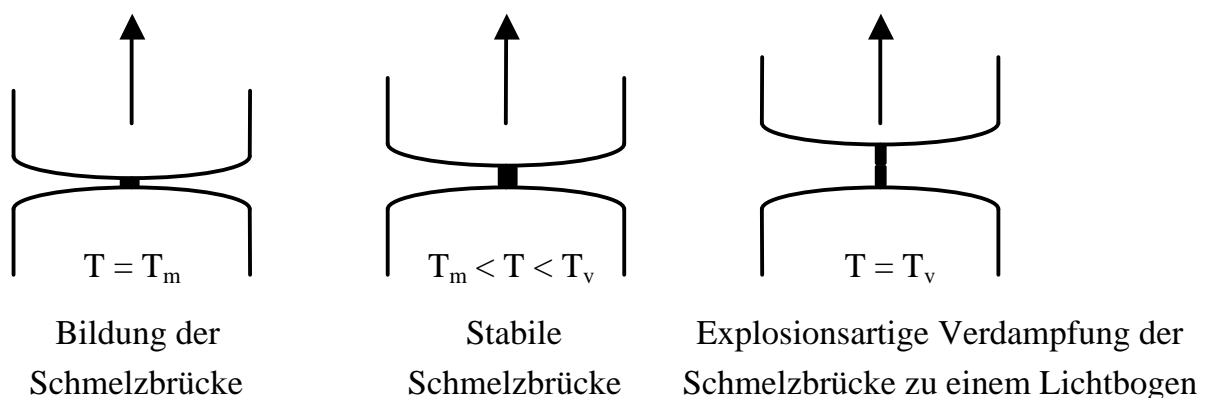


Abbildung 2.5: Entstehung des Lichtbogens

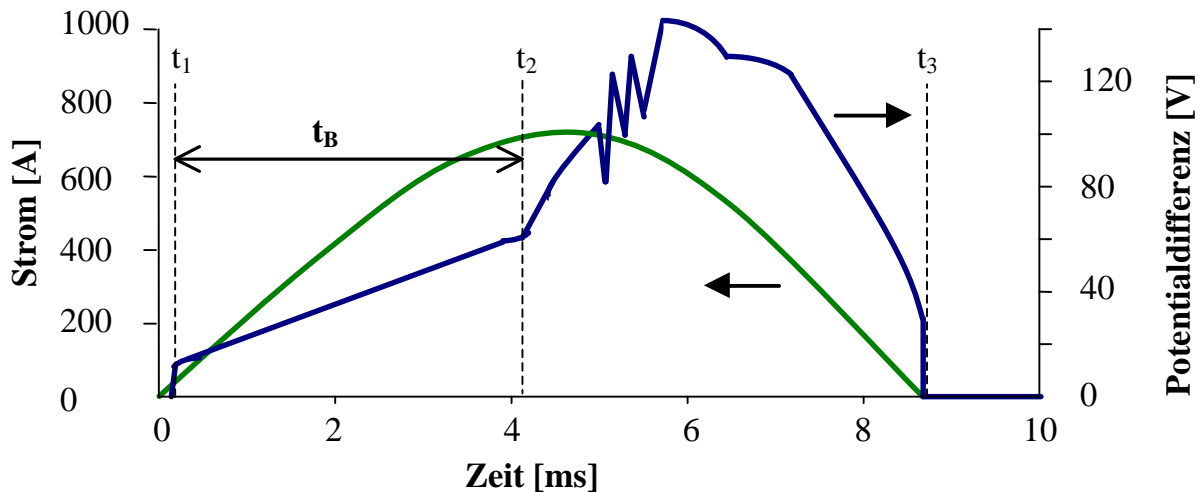


Abbildung 2.6: Strom- und Spannungsverlauf beim Ausschalten (Braumann und Koffler, 1997)

In dieser Skizze werden die Kontaktstücke unmittelbar nach dem Anfang der vom Schaltkreis gegebenen Stromhalbwelle bei  $t = t_1$  geöffnet. Zwischen den Elektroden entsteht eine Potentialdifferenz. Sobald sie den Betrag der Lichtbogenmindestspannung (11,5 V bei Ag/SnO<sub>2</sub>-Werkstoffen) erreicht, bildet sich ein Lichtbogen. Während die Kontaktstücke sich weiter öffnen, steigt die Potentialdifferenz an. Ab einer Potentialdifferenz von 60 V wird angenommen, daß der Lichtbogen in die Löschkammer bzw. auf die Abbrandhörner kommutiert ist. Das bedeutet, daß das effektive Zeitintervall, während dessen der Lichtbogen auf den Kontaktstücken brennt,  $t_B = t_2 - t_1$  ist. Am Ende der Stromhalbwelle, d. h. zur Zeit  $t_3$ , erlischt der Lichtbogen.

Die Lichtbogenverweildauer  $t_B$  ist die effektive Abbranddauer und ist ein direktes Maß für die Lichtbogenbeweglichkeit. Die Lichtbogenverweildauer sinkt mit

- zunehmendem Strom (Behrens, 1978; Fang, Jiang und Mou, 1992; Gönenc, 1960; Hesse, 1961),
- steigender Stärke des äußeren Magnetfelds (Hesse, 1961; Horn und Jaeger, 1981),
- steigender Öffnungsgeschwindigkeit der Kontaktstücke (Behrens, 1978; Drücker, 1973),
- abnehmendem Abstand der Elektroden (Gönenc, 1960; Hesse, 1961; Lee et al., 1982),
- steigender Wärmeleitfähigkeit der Atmosphäre (Toguchi, Tateno und Motoyama, 1994) und
- abnehmendem Druck der Atmosphäre (Cheng und Yan, 1987).

In dieser Untersuchung wird der Einfluß der Zusammensetzung auf die Lichtbogenbeweglichkeit ermittelt, indem der Lichtbogenlauf unter definierten Bedingungen betrachtet wird. Die Beweglichkeit des Lichtbogens ist höher auf homogenen als auf heterogenen Werkstoffen (Behrens, 1977; Michal, 1982; Schröder, 1967; Sloot, 1977). Der Einfluß der Elektroden Eigenschaften auf die Lichtbogenbeweglichkeit wird von verschiedenen Autoren ermittelt. Die Beweglichkeit steigt mit

- steigender Rauigkeit der Schaltfläche (Amft, 1973; Burkhard, 1966; Lewis und Secker, 1961),
- sinkendem Anteil an Oxiden in der Zusammensetzung (Cheng und Zhao, 1987) und
- steigender Wärmeleitfähigkeit des Elektrodenmaterials (Cheng und Zhao, 1987).

Der Mechanismus des Lichtbogenlaufs ist komplex und wurde vielfach untersucht. Die Bewegung des Lichtbogens wurde experimentell beobachtet, indem das örtliche Magnetfeld ermittelt (Wassermann, Strof und Rieder, 1988) oder das vom Lichtbogen erzeugte Licht mit optoelektronischen Positionsindikatoren (Michal und Wassermann, 1982) bzw. mit einer Kamera (Fritsch, Carballeira und Ambier, 1988; Liu und Lu, 1998) beobachtet wurde. Eine diskontinuierliche Wanderung des Lichtbogens wird bei Geschwindigkeiten bis 50 m/s festgestellt (Amft, 1970).

Die Fortbewegung des Lichtbogens hängt von den Emissionseigenschaften der Kathode ab. Der Lichtbogen braucht die Zufuhr von Elektronen aus der Kathode. Bei seiner Entstehung aus der Schmelzbrücke (bei Siedetemperatur) erfolgt eine Thermoemission. Während der Kontaktöffnung wird die Säule durch das Magnetfeld zu einer Schleife gekrümmt und eine Neuzündung der Fußpunkte (nach Hetzmanseder und Rieder (1996) auch Kommutation genannt) findet durch Feld- oder Thermofeldemission statt, sobald die Bewegung der Fußpunkte behindert ist (Amft, 1975). Eine rasche Wanderung erfolgt, wenn Feldemission stattfindet, das heißt, wenn die Neuzündung auf der kalten Elektrodenfläche erfolgt (Burkhard, 1970). Sobald die Elektrode warm wird, sind die Bedingungen für Feldemission nicht mehr gegeben und die Neuzündung durch Thermofeldemission ist erst dann möglich, wenn die Elektrode von der gekrümmten Lichtbogensäule geheizt wird.

Am Anfang der Kontaktöffnung ist der kurze Lichtbogen vorhanden und die Fußpunkte spielen die Hauptrolle für die Lichtbogenbewegung (Cheng und Yan, 1987). Im kathodennahen Bereich des Kontaktpaltes sammeln sich Ionen. Diese

Raumladungszone (der Kathodenfall) weist eine hohe Potentialdifferenz auf. Sie ist deshalb eine gute Elektronenquelle und bewirkt dementsprechend eine geringe Beweglichkeit des Kathodenfußpunkts im Vergleich zum Anodenfußpunkt (Mc Bride, Weaver und Jeffery, 1996). Wenn der Lichtbogen länger wird, spielt die Säule die Hauptrolle für die Fortbewegung, indem sie vom äußeren Magnetfeld in die Laufrichtung gezwungen wird (Cheng und Yan, 1987).

Der Mechanismus der Lichtbogenbewegung wird für homogene und heterogene Werkstoffe von Cheng und Xie (1982) dargestellt (Abbildung 2.7). Bei homogenen Materialien (z. B. reinen Metallen) bewegen sich die Fußpunkte sehr schnell, weil der aus der Kathode austretende Metaldampf noch stark erhitzt werden muß, damit er ionisierbar wird. Für den Lichtbogen ist es energetisch günstiger, einen neuen Fußpunkt zur Emission von Elektronen zu bilden (Schröder, 1967). Der begrenzende Parameter für die Lichtbogenbeweglichkeit ist bei homogenen Werkstoffen die Säule, welche die Luft aufheizen und ionisieren muß, um sich fortbewegen zu können.

Bei heterogenen Materialien (z. B. Silber/Metalloxid-Werkstoffen) bleibt der Kathodenfußpunkt an der Grenze zwischen leitfähigem Metall und niedrig-siedendem Oxid stehen. An dieser Stelle stabilisiert er sich, weil die zur Ionisierung des Oxiddampfs nötige Energie deutlich geringer als für den Metaldampf ist (Schröder, 1967) und weil der Lichtbogen nicht auf isolierende Bereiche, die keine Elektronen liefern, laufen kann. Diese Stabilisierung dauert solange, bis die Krümmung der Lichtbogensäule ausreicht, daß ein neuer Fußpunkt entsteht und der alte Fußpunkt erlischt. Diese Aussagen werden von mehreren Untersuchungen bestätigt. Der Anodenfußpunkt kann einfach und schnell über Oxide springen, weil die Elektronen aus der Lichtbogensäule stammen (Cheng und Zhao, 1987; Eidinger und Rieder, 1957; Hesse, 1961). Der Kathodenfußpunkt kann dagegen ab bestimmten Größen der Oxide nicht mehr springen (Cheng und Zhao, 1987) und holt durch Kommutierung den Weg auf (Amft, 1967).

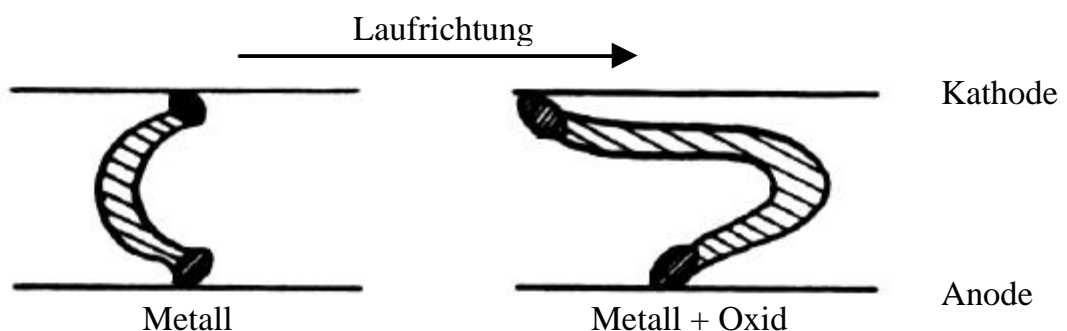


Abbildung 2.7: Mechanismen der Bewegung des Lichtbogens

Die Wirkung der Anwesenheit von Oxiden an der Schaltfläche auf die Lichtbogenbeweglichkeit wurde qualitativ beschrieben, die Quantifizierung dieser Effekte und Korrelation des Gefüges mit der Lichtbogenbeweglichkeit wurden bisher nicht durchgeführt. Solche Untersuchungen sind Teil dieser Arbeit.

### 2.2.3 Abbrand beim Ausschalten und Kontaktwiderstand

Die Energiebilanz an den Elektroden während des Schaltens wird in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Die an der Kontaktfläche umgesetzte Energie des Lichtbogens wird durch Wärmeleitung, Aufschmelzen und Abdampfen der Werkstoffkomponenten verbraucht. Je größer die Lichtbogenverweildauer auf den Elektroden, desto mehr Energie wird an der Schaltfläche umgesetzt. Der Anteil des Energieverbrauchs durch Wärmeleitung nimmt deshalb mit steigender Elektroden temperatur ab (Gremmel, 1963). Dementsprechend nimmt der Abbrand mit steigender Lichtbogenverweildauer zu.

Der Masseverlust der Elektroden erfolgt hauptsächlich durch Abdampfen und Verspritzen des aufgeschmolzenen Materials (Schröder, 1967). Das Verspritzen entsteht durch die vom Temperaturgradienten und vom Marangoni-Effekt getriebene starke Konvektion in der aufgeschmolzenen Zone (Chabrerie und Boyer, 1986; Kharin, 1990). Wenn die Kontaktstücke vielfach geschaltet werden, breiten sich senkrecht zur Schaltfläche Risse aus, die zu einem Herausbrechen von Material führen können (Kang und Brecher, 1988). Die Risse entstehen zwischen Ag und Oxid wegen der wiederholten thermischen Beanspruchungen und können durch Eindringen von flüssigem Ag von der Kontaktfläche zum Teil geheilt werden (Kraus, Michal und Saeger, 1991).

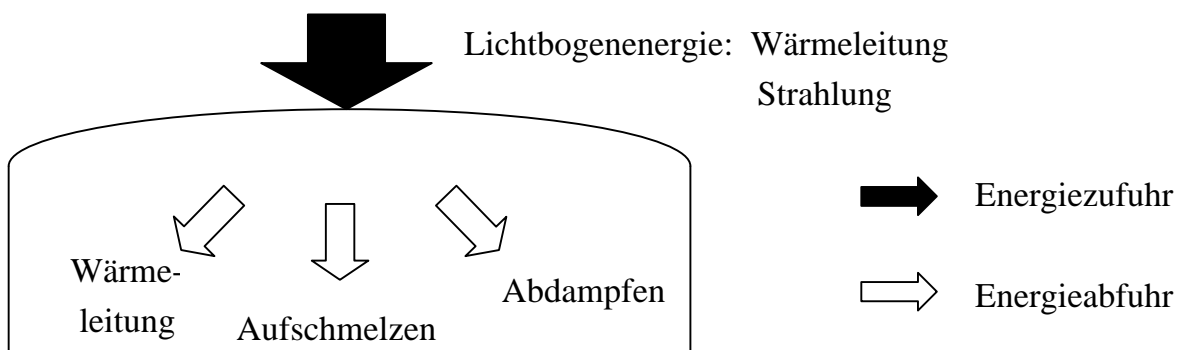


Abbildung 2.8: Energiebilanz an der Schaltfläche

Eine rasche Bewegung der Lichtbogenfußpunkte durch hohen Strom und hohe Magnetfeldstärke erhöht den Anteil des Verspritzens (Turner und Turner, 1978). Das Verspritzen kann vermindert werden, wenn feste Partikel in der Ag-Schmelze vorhanden sind, die die Viskosität des Gemisches erhöhen (Sun, Wang und Lindmayer, 1993). Während der Erstarrung der Kontaktfläche werden Gase aus der Schmelze abgegeben, was zu einem explosionsartigen Verspritzen führen kann (Szulczyk, Böhm und Clasing, 1982).

Der Einfluß von Zusätzen wie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  z. B. auf den Abbrand wird in zahlreichen Untersuchungen in Modelleinrichtungen (Braumann, Schröder und Feygin, 1994; Huck et al., 1988; Lübcke, Röhr und Schaffer, 1990; Mingzhe und Qiping, 1993; Morin et al., 1998; Schröder, 1987; Weber et al., 1988; Wingert und Leung, 1988) und in handelsüblichen Schaltern (Braumann und Lang, 1991; Gengenbach et al., 1984; Mayer et al., 1988; Szulczyk, Böhm und Clasing, 1982) gemessen. Diese phänomenologischen Untersuchungen zeigen, daß der eine oder der andere Zusatz für eine spezifische Anwendung (d. h. für eine bestimmte elektrische und mechanische Last) zu geringerem Abbrand führt. Eine direkte quantitative Korrelation mit dem Gefüge an der Schaltfläche findet sich in der Literatur jedoch noch nicht.

Der Kontaktwiderstand hängt von der Schließkraft, von der Zusammensetzung und der Mikrorauigkeit an der Schaltfläche ab. Die Zusammensetzung spielt eine wesentliche Rolle, da Ag elektrisch leitend und die verwendeten Oxide schlecht leitend sind. Nur dünne Oxidschichten ( $< 10 \text{ nm}$ ) können Elektronen durchtunneln lassen (Guile und Hitchcock, 1975). Sobald die Oxidschicht an der Schaltfläche dicker ist, kann der Strom nicht mehr fließen. Der Kontaktwiderstand wird deshalb durch die Anwesenheit von oxidischen Partikeln, Agglomeraten oder Schichten an der Schaltfläche erhöht. Die Zugabe von Zusätzen wie  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{In}_2\text{O}_3$  z. B. führt zu einem im Vergleich zu Ag/ $\text{SnO}_2$  ohne Zusatz geringeren Kontaktwiderstand (Behrens et al., 1984; Böhm, Behrens und Clasing 1981; Huck et al., 1988). Dies wird mit der Verbesserung der Benetzung von Ag auf  $\text{SnO}_2$  durch die Zusätze erklärt.

Da nur ein Anteil der Kontaktfläche zur elektrischen Leitung beiträgt, biegen sich die Stromlinien in den leitenden Bereichen, den Engstellen, zusammen (Abbildung 2.9). Dadurch entsteht ein zusätzlicher Widerstand, der Engewiderstand  $R_e$ , im Vergleich zu einer ideal leitenden Schaltfläche. Der Engewiderstand wurde von Holm (1979) für beide Elektroden mit ideal kreisförmigen Berührungsflächen und einer unendlich langen Einengung mit Gleichung 2.1 berechnet, wobei  $\rho$  den spezifischen elektrischen

Widerstand des Leitermaterials und  $r_w$  den Radius der wirksamen, kreisförmigen Berührungsfläche darstellen (Holm, 1979):

$$R_e = \frac{\rho}{2r_w} \quad [\Omega] \quad \text{Gleichung 2.1}$$

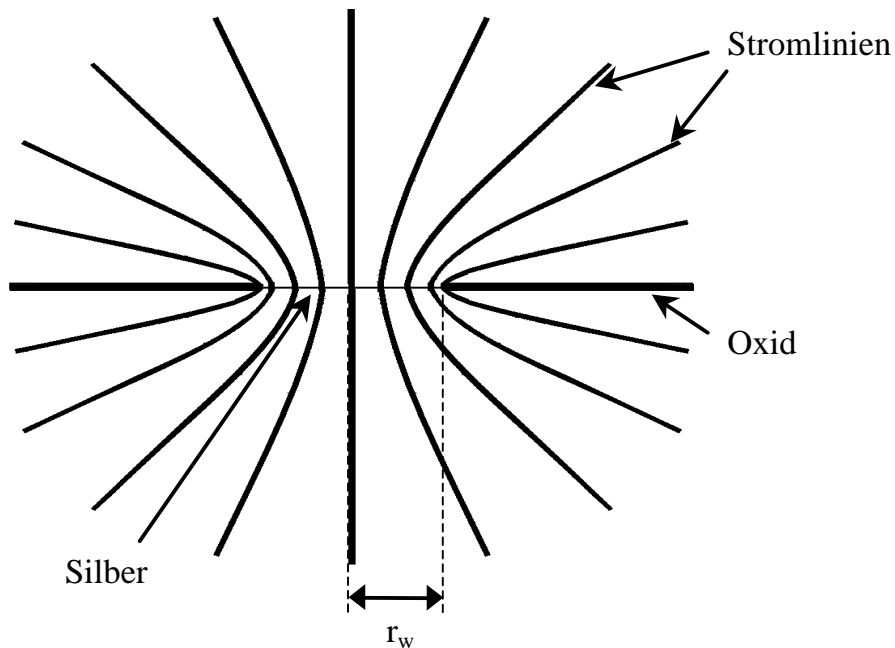


Abbildung 2.9: Verlauf der Stromlinien durch einen leitenden Silber-Bereich an der Schaltfläche

Der Kontaktwiderstand bewirkt eine lokale Erhöhung der Temperatur in den Mikrospitzen der Kontaktfläche, die zum Verschweißen der beiden Elektroden führen kann (Timsit, 1998). Der Kontaktwiderstand kann verringert werden, indem die Anzahl und die Größe der Berührungsflächen erhöht werden. Dies wird durch Erhöhung der Schließkraft ermöglicht (Harada und Mano, 1966). In dieser Arbeit wird die Schließkraft konstant gehalten und der Einfluß des Gefüges auf den Kontaktwiderstand untersucht.

### 3 Versuchsdurchführung

#### 3.1 Materialien und ihre Herstellung

In den Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 sind die Zusammensetzungen der untersuchten Materialien aufgeführt. Tabelle 3.1 zeigt die Referenzzusammensetzungen, Ag, Ag/SnO<sub>2</sub> ohne Zusatz und eine technologische Zusammensetzung (SPW7 der Firma dmc<sup>2</sup>).

Bezeichnung	Anteile in gew%				Anteile in mol%			
	Ag	SnO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Ag	SnO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
<b>R1</b>	100,0	-	-	-	100,0	-	-	-
<b>R2</b>	88,0	12,0	-	-	91,1	8,9	-	-
<b>R3</b>	88,0	11,3	0,6	0,1	91,4	8,4	0,15	0,05

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der Referenzmaterialien

In Tabelle 3.2 sind die Materialien mit hohen Anteilen an Zusätzen zusammengestellt. Die Zusammensetzungen entsprechen Materialien mit 88 gew% Ag und 12 gew% Oxid. Um gezielte Verhältnisse von Zusatzanteilen herzustellen, wurde der Ag-Anteil von H8 und H9 reduziert, da sonst der Anteil an SnO<sub>2</sub> zu gering geworden wäre.

Bezeichnung	Anteile in gew%				Anteile in mol%			
	Ag	SnO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Ag	SnO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
<b>H1</b>	88,0	10,0	2,0	-	92,0	7,5	0,5	-
<b>H2</b>	88,0	8,0	4,0	-	93,0	6,0	1,0	-
<b>H3</b>	88,0	10,0	-	2,0	91,6	7,4	-	1,0
<b>H4</b>	88,0	8,0	-	4,0	92,0	6,0	-	2,0
<b>H5</b>	88,0	8,0	2,0	2,0	92,5	6,0	0,5	1,0
<b>H6</b>	88,0	6,0	4,0	2,0	93,5	4,5	1,0	1,0
<b>H7</b>	88,0	6,0	2,0	4,0	93,0	4,5	0,5	2,0
<b>H8</b>	85,2	7,8	6,0	1,0	92,0	6,0	1,5	0,5
<b>H9</b>	83,5	7,5	8,0	1,0	91,5	6,0	2,0	0,5

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Materialien mit hohen Anteilen an Zusätzen



In Tabelle 3.3 sind die Zusammensetzungen mit geringen Anteilen an Zusätzen angegeben. Die Verhältnisse der Zusatzmengen entsprechen denen der H-Serie. In diesem Fall wurde der Anteil von Ag mit 91,5 mol% (ca. 88 gew%) konstant gehalten.

Bezeichnung	Anteile in gew%				Anteile in mol%			
	Ag	SnO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Ag	SnO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
<b>G 1</b>	88,3	11,3	0,4	-	91,5	8,4	0,1	-
<b>G 2</b>	88,0	11,2	0,8	-	91,5	8,3	0,2	-
<b>G 3</b>	88,4	11,4	-	0,2	91,5	8,4	-	0,1
<b>G 4</b>	88,4	11,2	-	0,4	91,5	8,3	-	0,2
<b>G 5</b>	88,2	11,0	0,4	0,4	91,5	8,2	0,1	0,2
<b>G 6</b>	87,9	10,9	0,8	0,4	91,5	8,1	0,2	0,2
<b>G 7</b>	88,0	10,8	0,4	0,8	91,5	8,0	0,1	0,4
<b>G 8</b>	87,7	10,9	1,2	0,2	91,5	8,1	0,3	0,1
<b>G 9</b>	87,5	10,7	1,6	0,2	91,5	8,0	0,4	0,1

Tabelle 3.3: Zusammensetzung der Materialien mit geringen Anteilen an Zusätzen

Die Pulvermorphologie und -granulometrie beeinflussen die Schalteigenschaften der Kontaktwerkstoffe (Keil, Merl und Vinaricky, 1984). Laserbeugungsanalyse und Rasterelektronenmikroskopie wurden durchgeführt, um diese Kenngrößen zu ermitteln. Die Pulvercharakteristiken sind in Tabelle 3.4 wiedergegeben.

Pulver	Teilchengröße			Teilchenverteilung
	d <sub>50</sub>	d <sub>10</sub>	d <sub>90</sub>	
<b>Ag</b>	17,6 µm	8,0 µm	31,6 µm	monomodal
<b>SnO<sub>2</sub></b>	4,5 µm	0,7 µm	9,3 µm	bimodal
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,8 µm	2,7 µm	10,1 µm	bimodal
<b>WO<sub>3</sub></b>	2,9 µm	0,5 µm	16,8 µm	bimodal

Tabelle 3.4: Charakteristiken der Ausgangspulver

Die Materialien wurden auf dem klassischen pulvermetallurgischen Wege hergestellt (Abbildung 3.1). Von jeder Zusammensetzung wurden 1,5 kg hergestellt.

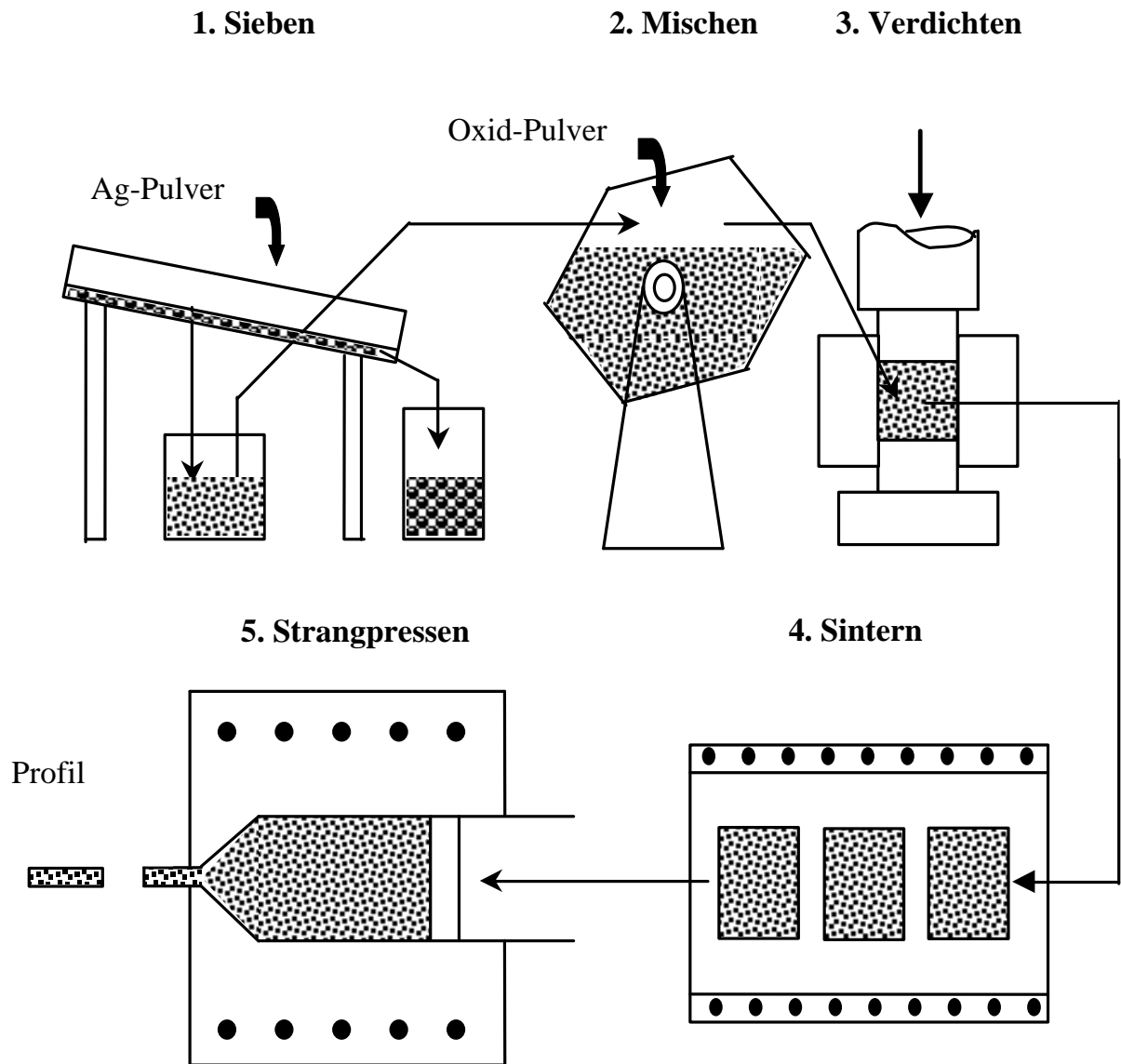


Abbildung 3.1: Herstellungsverfahren der Materialien

Die Herstellung umfaßt 5 Schritte:

1. Sieben des Silberpulvers auf eine Körnung kleiner als  $63\ \mu\text{m}$ .
2. Trockenmischen der gewogenen Pulvermengen in einem Hochenergiemischer.
3. Verdichten (kalt isostatisches Pressen) der Pulvermischungen bei 600 bar zu Bolzen mit ca. 50 mm Durchmesser und 100 mm Länge.
4. Sintern der Bolzen in einem Kammerofen für 2 h an Luft bei  $760^\circ\text{C}$ .

5. Strangpressen der während 40 min auf rund 730°C vorgewärmten Sinterlinge zu einem rechteckigen Profil von 8 mm x 2,5 mm.

### 3.2 Schaltversuche im Ausschalt-Modellschalter

Die stranggepreßten Profilstücke wurden entfettet und auf Kupfer-Bolzen mit 8 mm Durchmesser gelötet. Die Lötung mußte eine porenfreie Lötsschicht aufweisen, damit die Wärmeabfuhr beim Schalten für alle Proben die gleiche war.

Da kein handelsübliches Lot für Silber/Zinnoxid-Werkstoffe und Kupfer zur Verfügung steht, erfolgte die Lötung in zwei Schritten:

1. Vorbelotung vom Degussa S15-Lot auf das Profilstück durch indirektes Propan/Sauerstoff-Flammlöten auf eine Graphit-Platte (Abbildung 3.2, A).
2. Direktlöten des mit Flußmittel (Degussa spezial h) geschützten Profils auf den Cu-Bolzen mit Degussa 4505-Lot (Abbildung 3.2, B).

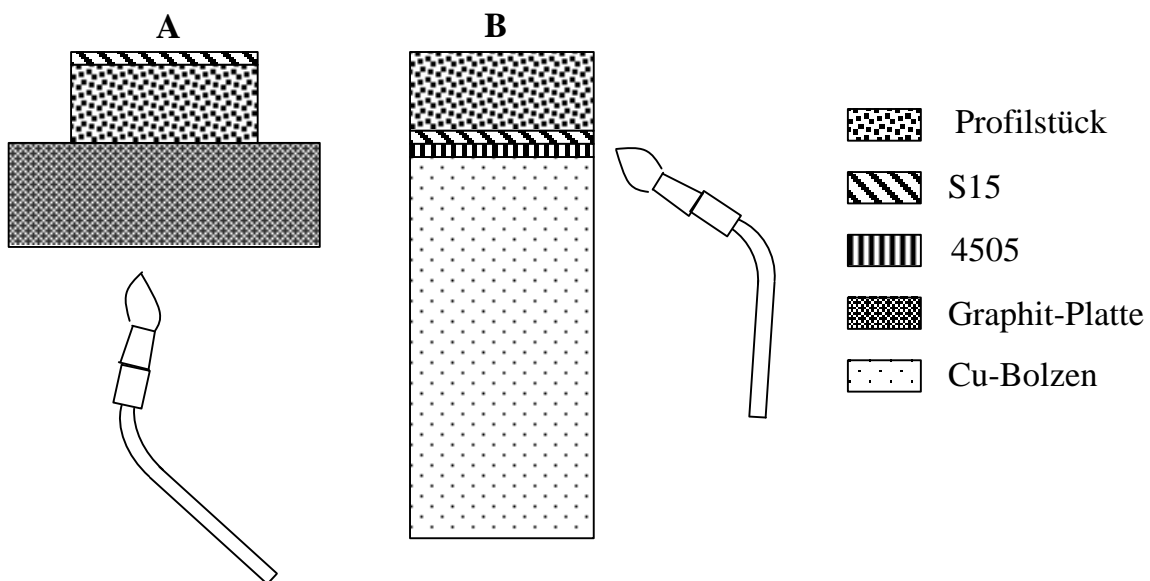


Abbildung 3.2: Skizze der Anordnungen beim Löten

A: Vorbelotung; B: Löten auf den Kupfer-Bolzen

Die Zusammensetzung der Lote ist in Tabelle 3.5 angegeben.

Schließlich wurde das Kontaktstück auf  $8,0 \pm 0,1$  mm Durchmesser abgedreht. Je nach Schaltversuch wurde die Kontaktfläche plan oder mit Balligkeit (Radius von 90 bzw.

20 mm) abgedreht. Die Kontaktdicke betrug 2,3 mm. Die Kontaktstücke wurden 30 min in einer 10%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gebeizt und 30 s in einer Glänzlösung getaucht, um die Flußmittelreste aufzulösen. Sie wurden dann in einem Trockenschrank bei 55°C getrocknet und gebürstet.

Lot	Lottyp	Zusammensetzung in gew%
<b>S15</b>	Silfos Hartlot	Ag / Cu / P 15 / 80 / 5
<b>4505</b>	Cadmiumhaltiges Hartlot	Ag / Cu / Zn / Cd 45 / 17 / 18 / 20

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der verwendeten Lote

Das Ausschaltverhalten der Materialien wurde in dem in Abbildung 3.3 skizzierten Modellschalter untersucht (Westerholt, 1995). Jede Ausschaltung erfolgte netzsynchron im natürlichen Strom-Nulldurchgang in einer Sinus-Halbwellen mit wechselnder Polarität. Nach Einbau der Kontaktstücke und unmittelbar nach dem Anfang der Stromhalbwellen drückt der Druckzylinder den Haltemagnet nach oben. Der Öffnungsvorgang wird durch Bewegung des oberen Kontaktstückes eingeleitet. Beim Öffnen der Kontaktstücke bildet sich der Lichtbogen, der beim nächsten Null-Durchgang des Stroms erlischt.

Die Schaltbedingungen sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt. Bei 500 und 1000 Schaltungen wurden Abbrandhörner auf die Kontaktstücke geschraubt und ein eigen erregtes magnetisches Blasfeld eingeschaltet (Abbildung 3.4). So läuft der Lichtbogen unter Einwirkung des Magnetfeldes von der Kontaktfläche auf die Abbrandhörner herunter, was mit dem Vorgang in einem Starkstromschütz vergleichbar ist. Nach jedem Ausschaltzyklus wurden die Kontakte stromlos geschlossen, um den Kontaktwiderstand zu ermitteln. Alle 5 s wurde erneut geschaltet, bis die Schaltzahl ( $n = 500$  oder  $n = 1000$ ) erreicht wurde.

Jeder Schaltversuch wurde erst dann angefangen, als der Ausschalt-Modellschalter mit alten Kontaktstücken warmgelaufen war und sowohl der Scheitelstrom als auch der Öffnungszeitpunkt des Haltemagnets justiert wurden. Gemessen wurden das Gewicht der Kontaktstücke vor und nach dem Schalten, der Strom- und Spannungsverlauf während jeder Schaltung zur Berechnung der Lichtbogenenergie, der Lichtbogenverweilzeit (blauer Stromkreis in Abbildung 3.3). Der Kontaktwiderstand wurde bei stromlos geschlossenen Kontaktstücken mit einem Meßstrom von 10 A Gleichstrom ermittelt (grüner Stromkreis in Abbildung 3.3).

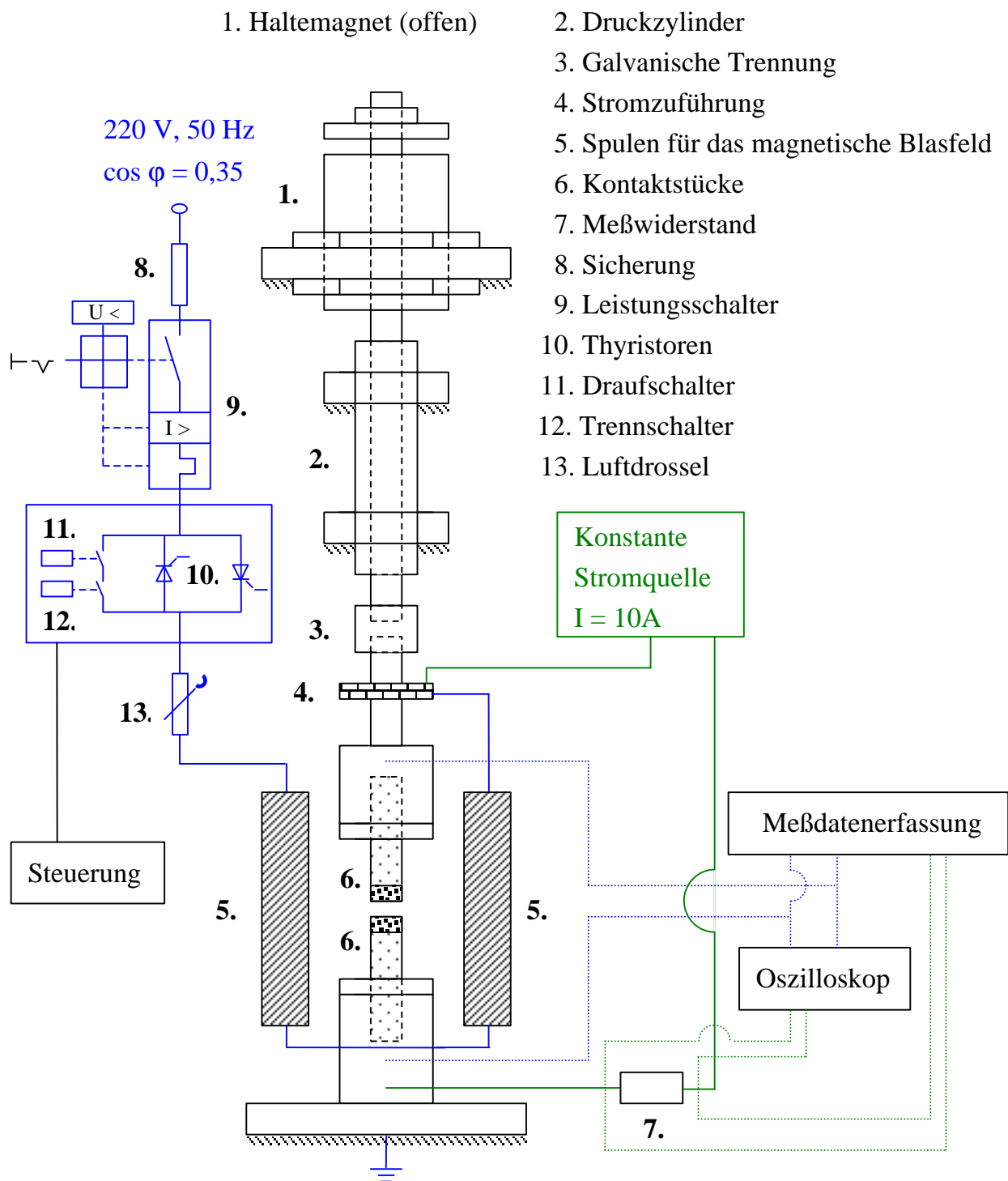


Abbildung 3.3: Übersichtsplan des Ausschalt-Modellschalters

Materialien	n [-]	$\hat{I}$ [A]	B [mT/kA]	Geometrie
alle	1	750	0	R20 / plan
H1 - H9	500	750	15	R90 / plan
R1 - R3; G1 - G9	1000	750	15	R90 / plan

Tabelle 3.6: Schaltbedingungen im Ausschalt-Modellschalter

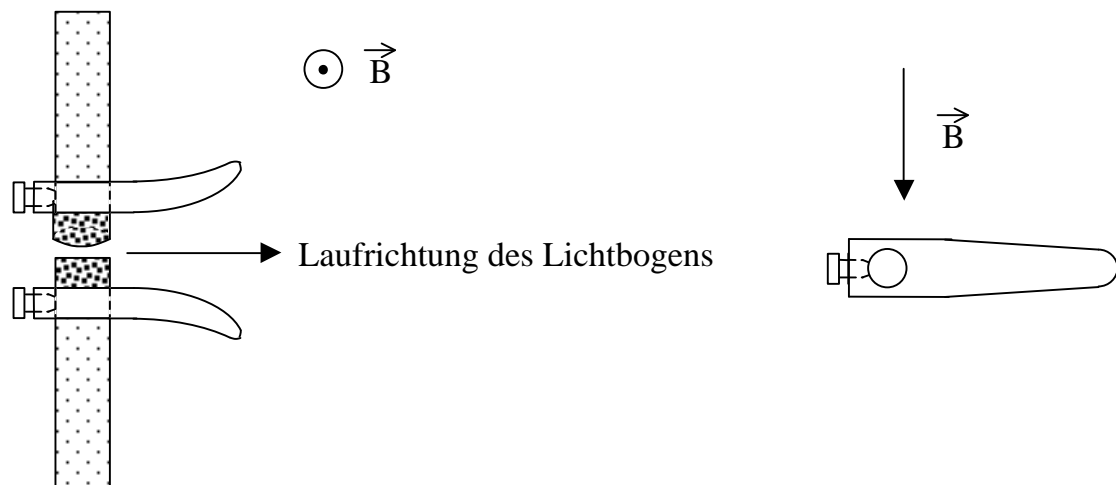


Abbildung 3.4: Links: Anordnung der Kontaktstücke mit den Abbrandhörnern  
Rechts: Abbrandhorn (Draufsicht)

### 3.3 Glühversuche

#### 3.3.1 Ag/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasendiagramm

Die üblichen DTA- oder DSC-Analyse konnten zur Erstellung des Phasendiagramms Ag/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht angewendet werden, weil die Tiegelmaterialien entweder mit Ag (z. B. Platin) oder mit Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (z. B. Metalloxide, Bor-Nitrid, Aluminium-Karbid) reagieren und die Messungen verfälschen. Deshalb wurden Glühversuche an Ag/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischungen (Tabelle 3.7) bei konstanter Temperatur in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schiffchen durchgeführt. Die Proben wurden zunächst auf Endtemperatur gebracht, 5 bis 30 Minuten geglüht und an Luft bei Raumtemperatur abgekühlt. Die Temperatur wurde direkt am Schiffchen gemessen. Die Solidus- und Liquidustemperaturen wurden für jede Zusammensetzung visuell und im Schliff bestimmt.

Ag	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	95	60	40	78	22
10	90	70	30	79	21
20	80	72	28	80	20
30	70	75	25	90	10
40	60	76	24	95	5
50	50	77	23	99	1

Tabelle 3.7: Zusammensetzungen der untersuchten Mischungen in mol%

### 3.3.2 Untersuchung der Porenbildung

Die Porenbildung wurde mit Glühversuchen untersucht. Stranggepreßte Profilstücke wurden in einem Rohrofen bei den in Tabelle 3.8 beschriebenen Bedingungen geglüht und schließlich auf Zimmertemperatur abgekühlt.

<b>Zusammensetzung</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Dauer</b>	<b>Atmosphäre</b>
<b>R 1</b>	940°C	2 h	Luft
<b>R 2</b>	940°C	2 h	Luft
<b>R 2</b>	940°C	2 h	Argon
<b>R 2</b>	955°C	15 min	Luft
<b>R 2</b>	955°C	2 h	Luft
<b>R 2</b>	955°C	2 h	Argon

Tabelle 3.8: Bedingungen der Glühversuche zur Untersuchung der Porenbildung

### 3.3.3 Herstellung der Wismut-Wolframate

Zur Herstellung der Wismut-Wolframate mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$ -Verhältnissen von 1:1, 1:2, 3:1 und 7:2 wurden die Pulver in einem Hochenergiemischer für 5 Minuten mit  $800 \text{ min}^{-1}$  trocken gemischt, um eine homogene Mischung der beiden Oxide zu erhalten. Anschließend wurden die Gemische in einem Kammerofen für 4 Stunden bei 800°C an Luft geglüht. Das zum Teil gesinterte Reaktionsprodukt wurde nach Abkühlung in einem Mörser von Hand gemahlen.

### 3.3.4 Benetzungsversuche

Zur Untersuchung der Benetzung wurden Pulvermischungen (Tabelle 3.9) für die Auflagematerialien in unterschiedlichen Verhältnissen hergestellt. Diese Verhältnisse wurden so gewählt, daß sie einer  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$ /Zusatz-Zusammensetzung mit 88 gew% Ag und 12 gew% Oxid entsprechen und daß die Anteile der Zusätze 0,05 mol%, 0,1 mol%, 0,2 mol%, 0,5 mol%, 1,0 mol% und 2,0 mol% betragen.

Die Auflagematerialien wurden in einer Axialpresse zu Preßlingen mit 13 mm Durchmesser und 1 mm Dicke verdichtet. Die Preßkraft betrug 0,1 GN und die Preßdauer 20 s.

Die Trägermaterialien wurden ebenfalls in einer Axialpresse zu Preßlingen mit 25 mm Durchmesser und 10 mm Dicke verdichtet. Die Preßkraft betrug 0,15 GN und die Preßdauer 10 s. Anschließend wurden die Preßlinge für eine Stunde in einem Ofen bei 800°C an Luft gesintert. Für die Benetzungsversuche wurde jeweils ein Auflagepreßling auf einen Trägerpreßling gelegt (Abbildung 3.5).

Träger	Auflagen				
SnO <sub>2</sub>	Ag	Ag/WO <sub>3</sub>	Ag/Bi <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Ag/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	Ag/Bi <sub>14</sub> W <sub>2</sub> O <sub>27</sub>
WO <sub>3</sub>	Ag	-	Ag/Bi <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	-	-
Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ag	-	-	-	Ag/Bi <sub>14</sub> W <sub>2</sub> O <sub>27</sub>

Tabelle 3.9: Zusammensetzungen der Träger- und Auflagenmaterialien

Beide Preßlinge wurden in einem Kammerofen bei 1100°C an Luft geglüht, solange bis der Auflagepreßling vollständig aufgeschmolzen war. Dann wurde die Probe aus dem Ofen herausgenommen und an Luft bei Raumtemperatur abgekühlt. Der Benetzungswinkel  $\alpha$  (Definition in Abbildung 3.5) wurde mit Hilfe eines Goniometers gemessen.

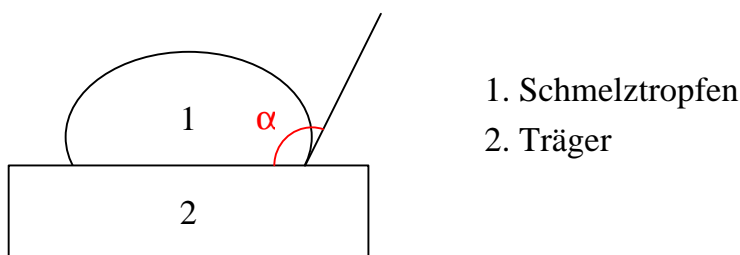


Abbildung 3.5: Definition des Benetzungswinkels  $\alpha$

### 3.4 Analysemethoden

Nach jeder Herstellungsstufe sowie nach jedem Glüh- oder Schaltversuch wurden die Proben metallographisch untersucht. Die Proben wurden wie folgt präpariert:

- Loses Pulver (Mischungen): Verdichtung in einer Axialpresse für 15 Sekunden mit einer Preßkraft von 0,15 GN.
- Poröse Proben (Preßlinge und Sinterlinge): Kalteinbetten in einem Grobvakuum, damit die Einbettmasse tief in die Probe eindringt, so daß das Abreißen von Probenteilen beim Schleifen minimal bleibt, und Schleifen auf Siliziumkarbidpapier bis 4  $\mu\text{m}$ .



- Dichte Proben (Profile): Kalteinbetten bei Atmosphärendruck, Schleifen auf Siliziumkarbidpapier und Polieren auf DAC- und Technotron-Tüchern.

Die Schliffe wurden an einem Lichtmikroskop und an einem Zeiss DSM 962 Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Am REM ist ein Voyager X-ray Quantitative Microanalysis System von Noran Instruments zur Bestimmung der Phasenkomponenten angeschlossen. Die quantitative Auswertung der Gefüge zur Messung der Porenanteile wurde mit dem Programm Leica Qwin 500 durchgeführt.

Zur Untersuchung der während der Herstellung gebildeten Phasen wurden in einem Seifert XRD 3003 PTS-Diffraktometer Röntgenbeugungsanalysen in der Bragg-Brentano-Anordnung durchgeführt. Die Proben wurden von  $5^\circ$  bis  $155^\circ$  mit Schritten von  $0,05^\circ$  im Takt von 7 s gemessen. Es wurde eine Cu-Elektrode und ein Ni-Filter bei einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 40 mA benutzt. Die Diffraktogramme wurden mit dem Programm Rayflex ausgewertet.

Zum Nachprüfen der Bildung der gewünschten Wismut-Wolframat-Pulver wurde ein Siemens D500-Diffraktometer in der Bragg-Brentano-Anordnung mit einer Cu-Elektrode und einem Ni-Filter benutzt. Die Proben wurden von  $10^\circ$  bis  $135^\circ$  in Schritten von  $0,02^\circ$  jeweils für 2 s gemessen. Die Spannung betrug 40 kV und der Strom 30 mA. Die Diffraktogramme wurden mit dem Programm Diffrac AT ausgewertet.

Zur Untersuchung des Abdampfverhaltens der verschiedenen Materialkomponenten wurden thermogravimetrische Untersuchungen in einer Netzsch STA 409-Anlage durchgeführt. Ag-,  $\text{SnO}_2$ -,  $\text{WO}_3$ -,  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ -,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - und  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ -Pulver wurden an Luft mit einer Heizrate von 5 K/min auf  $1450^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Das Gewicht wurde mit einer Genauigkeit von etwa 10  $\mu\text{g}$  kontinuierlich gemessen.

## 4 Bildung und Eigenschaften der Phasen

Um den Einfluß der Zusätze auf die Schalteigenschaften der Kontaktwerkstoffe zu verstehen, müssen zunächst die verwendeten Zusammensetzungen eindeutig bekannt sein. Da die in dieser Arbeit benutzten Materialien selbst hergestellt wurden, wurde nachgeprüft, welche Reaktionen erfolgen und welche neue Phasen während der Herstellung entstehen.

### 4.1 Ag/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasendiagramm

Glühversuche von Ag/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischungen (2 Stunden bei 760°C) haben gezeigt, daß eine flüssige Phase entsteht. Weitere Glühversuche wurden durchgeführt, um das quasi-binäre Phasendiagramm Ag/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Phasendiagramm ist ein einfaches Eutektikum aus Ag und Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die eutektische Temperatur liegt zwischen 720°C und 730°C und die eutektische Zusammensetzung zwischen 70 und 80 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei der eutektischen Temperatur sind mehr als 10 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ag löslich.

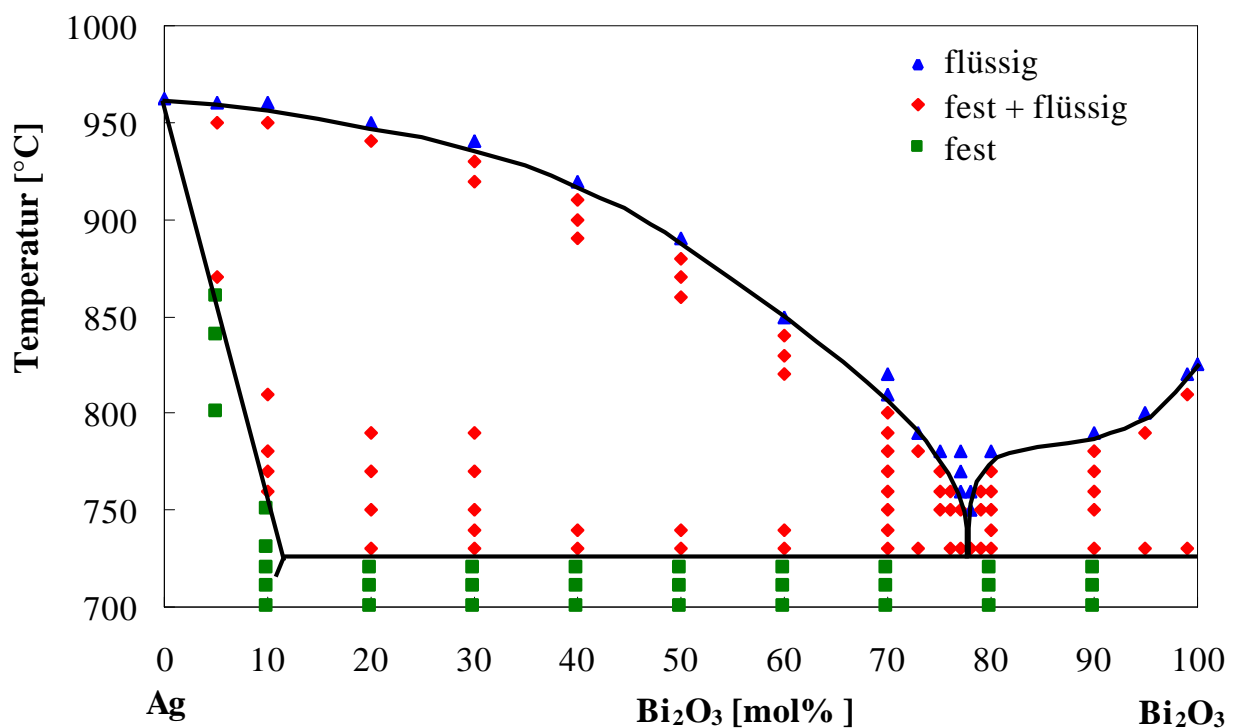


Abbildung 4.1: Phasendiagramm Ag/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 4.2 Phasenbildung

Während der Sinterung wurden bei den  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -haltigen Zusammensetzungen neue Phasen gebildet. Bei den  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -freien Zusammensetzungen erfolgte keine Reaktion. Um die vorhandenen Phasen nach der Herstellung zu ermitteln, wurden Röntgenbeugungsanalysen an den Referenzzusammensetzungen und an Zusammensetzungen mit hohen Anteilen an  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{WO}_3$  durchgeführt. In Tabelle 4.1 sind die Phasen und die aus der ursprünglichen Zusammensetzung umgerechneten Anteile an Zusätzen der untersuchten Sinterlinge zusammengefaßt.

Material	Phasen	Berechnete Anteile in mol%
<b>R 1</b>	Ag	100,0
<b>R 2</b>	Ag / $\text{SnO}_2$	91,1 / 8,9
<b>H 2</b>	Ag / $\text{SnO}_2$ / $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	95,0 / 4,0 / 1,0
<b>H 4</b>	Ag / $\text{SnO}_2$ / $\text{WO}_3$	92,0 / 6,0 / 2,0
<b>H 5</b>	Ag / $\text{SnO}_2$ / $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	93,5 / 6,0 / 0,5
<b>H 6</b>	Ag / $\text{SnO}_2$ / $\text{Bi}_2\text{WO}_6$	94,5 / 4,5 / 1,0
<b>H 7</b>	Ag / $\text{SnO}_2$ / $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ / $\text{WO}_3$	94,0 / 4,5 / 0,5 / 1,0
<b>H 8</b>	Ag / $\text{SnO}_2$ / $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$	93,4 / 6,1 / 0,5
<b>H 9</b>	Ag / $\text{SnO}_2$ / $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ / $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$	93,9 / 5,1 / 0,5 / 0,5

Tabelle 4.1: Phasenanteile der mit Röntgenbeugung untersuchten Sinterlinge

Die Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzungen R1, R2, H2, H4, H5, H6, H7, H8 und H9 nach dem Sinterungsprozeß sind in Abbildung 4.2 (a) bis (i) angegeben und die Reflexe an die in den ASTM-Karteien vorhandenen Phasen angeordnet.

Es wurde angenommen, daß sich die Zusammensetzungen H1 und H3 während der Sinterung wie H2 bzw. H4 verhalten, da die selben Komponenten zugemischt wurden. Die Mengen an oxidischen Zusätze bei den Zusammensetzungen R3 und G1 bis G9 liegen deutlich unterhalb der Nachweisgrenze des Röntgengeräts. Es wurde deshalb angenommen, daß die gleichen Phasen bei den selben Mengenverhältnissen wie in der Zusammensetzungsserie H gebildet wurden. Die gerechneten Anteile an Zusätzen dieser Zusammensetzungen nach dem Sintern sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramme der Materialien aus Tabelle 4.1

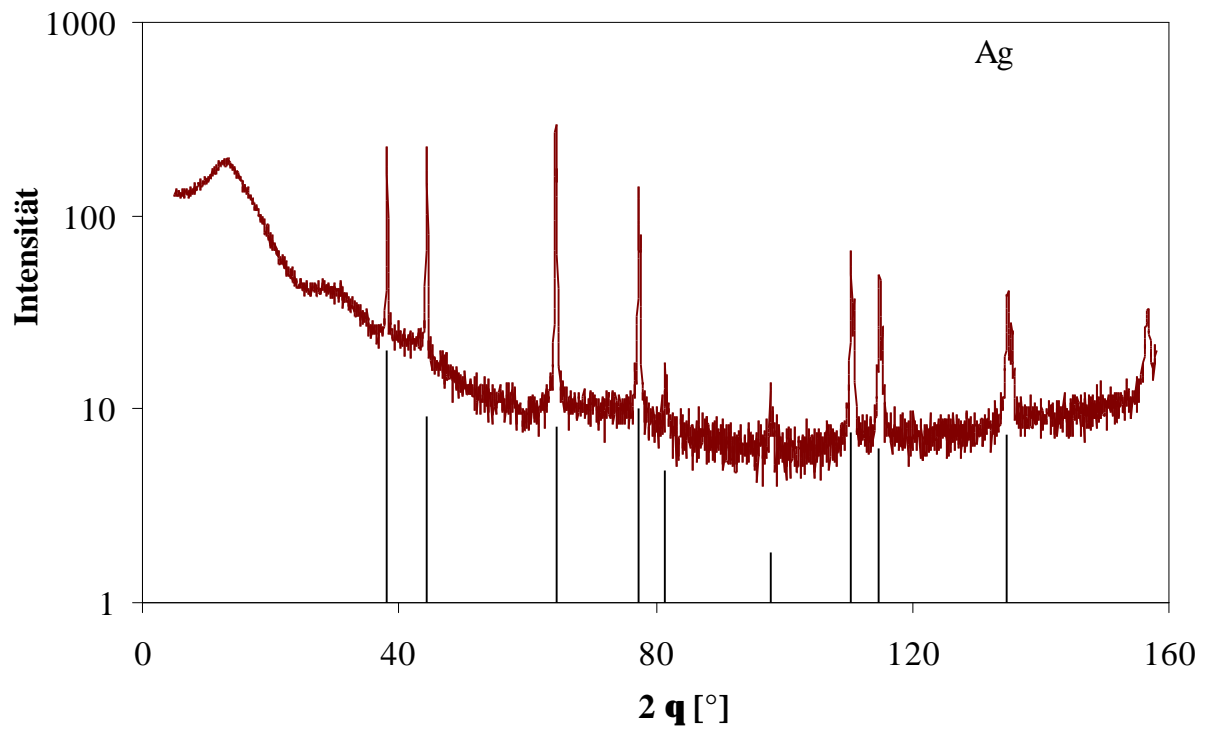


Abbildung 4.2 (a): R1; Kartei: 4-783

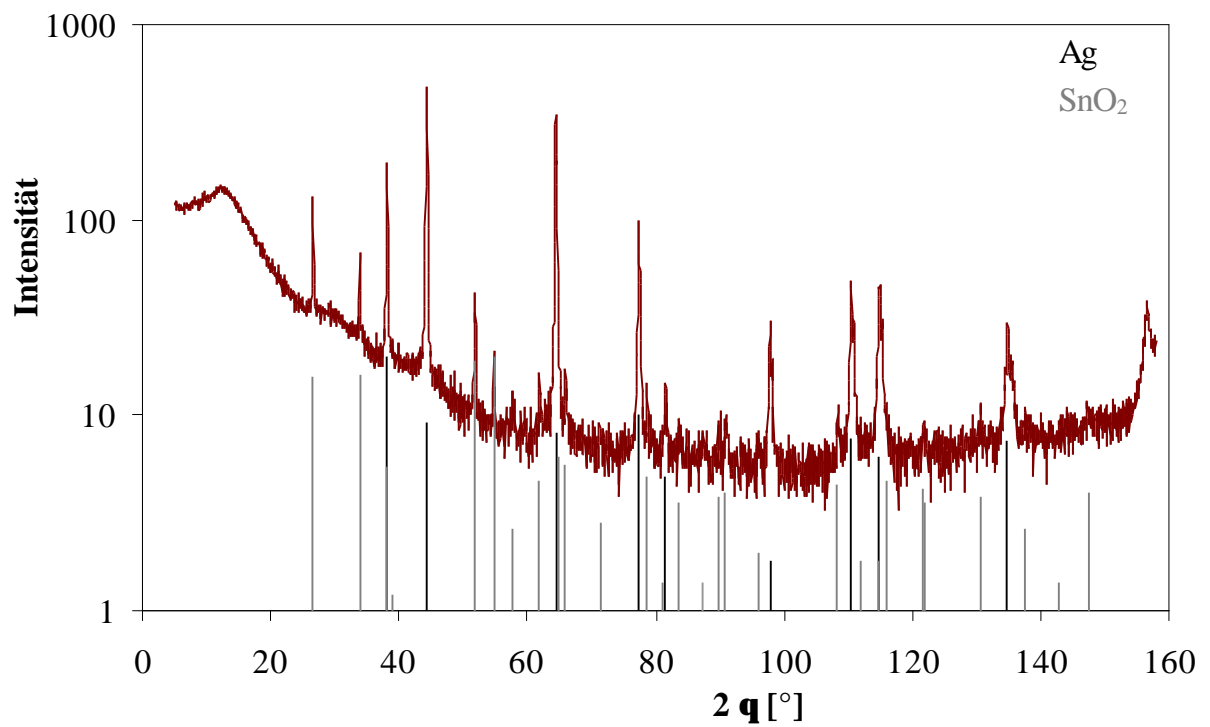


Abbildung 4.2 (b): R2; Karteien: 4-783, 5-467

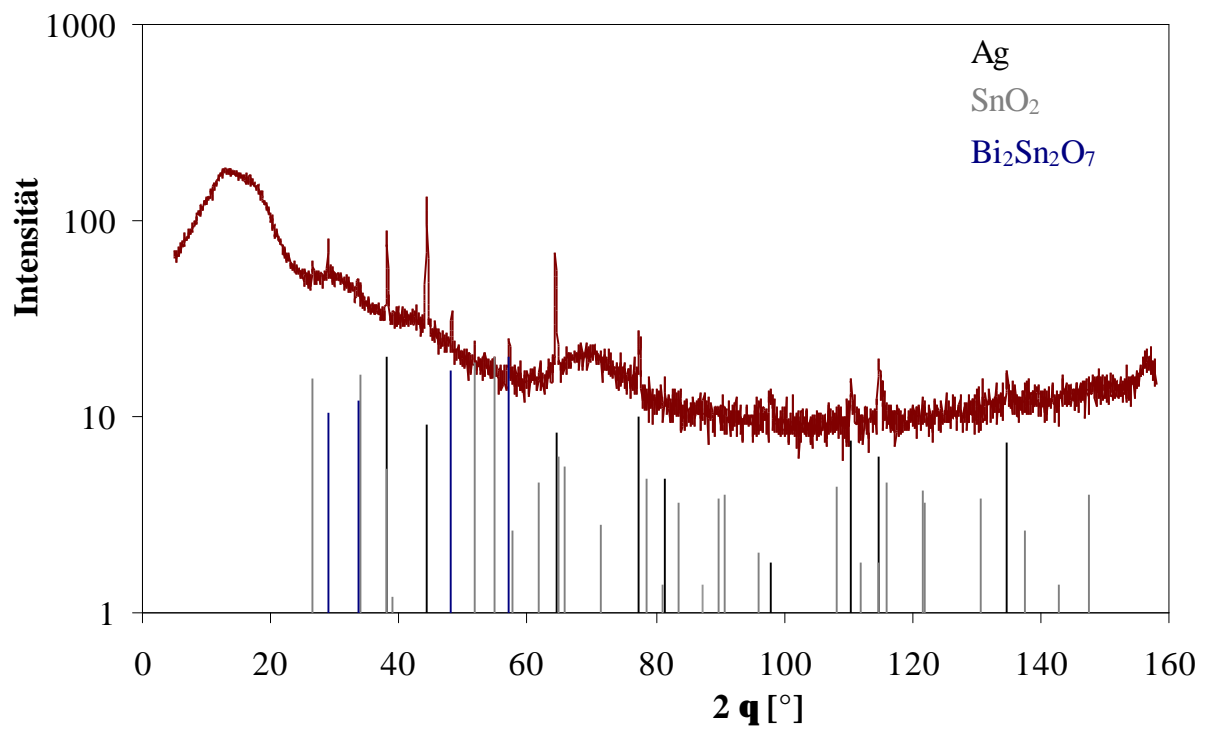


Abbildung 4.2 (c): H2; Karteien: 4-783, 5-467, 34-1203

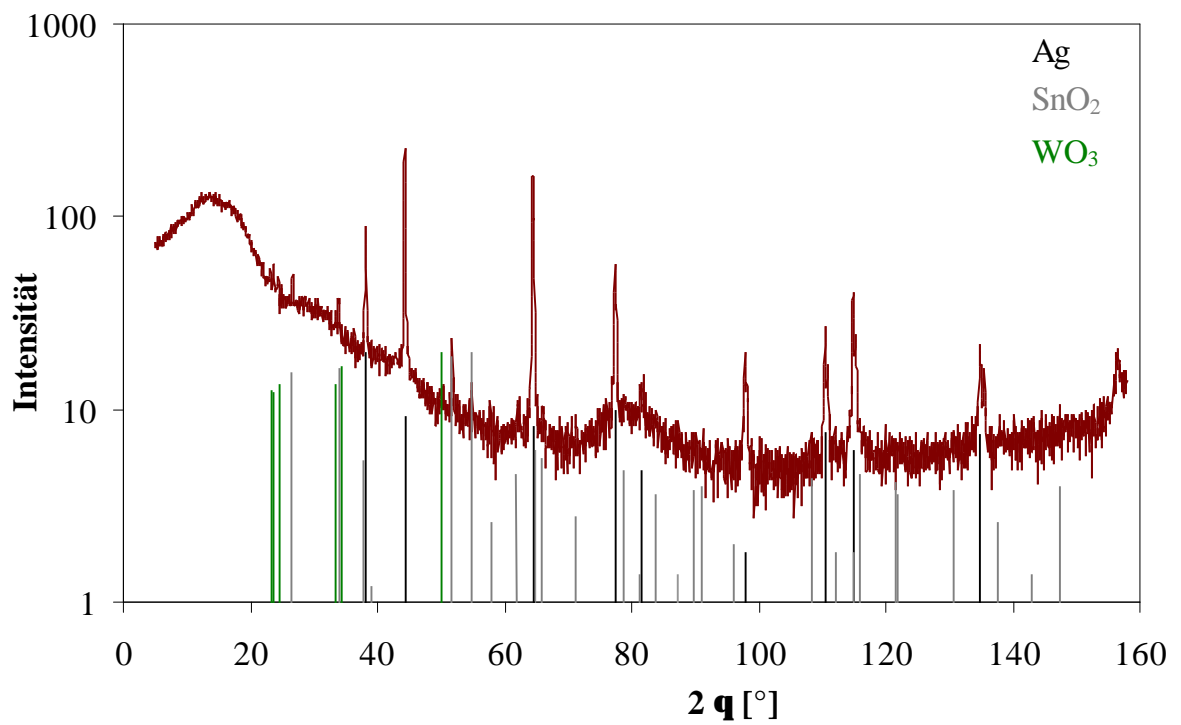


Abbildung 4.2 (d): H4 Karteien: 4-783, 5-467, 5-363

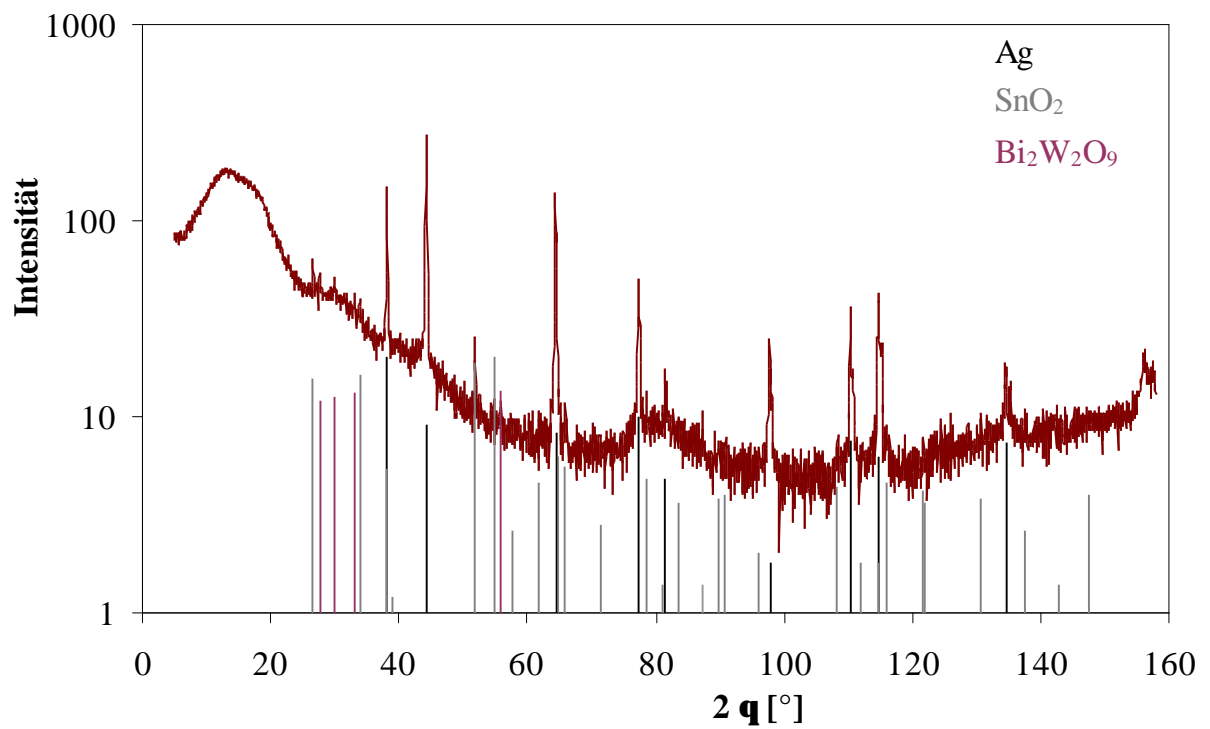


Abbildung 4.2 (e): H5; Karteien: 4-783, 5-467, 33-221

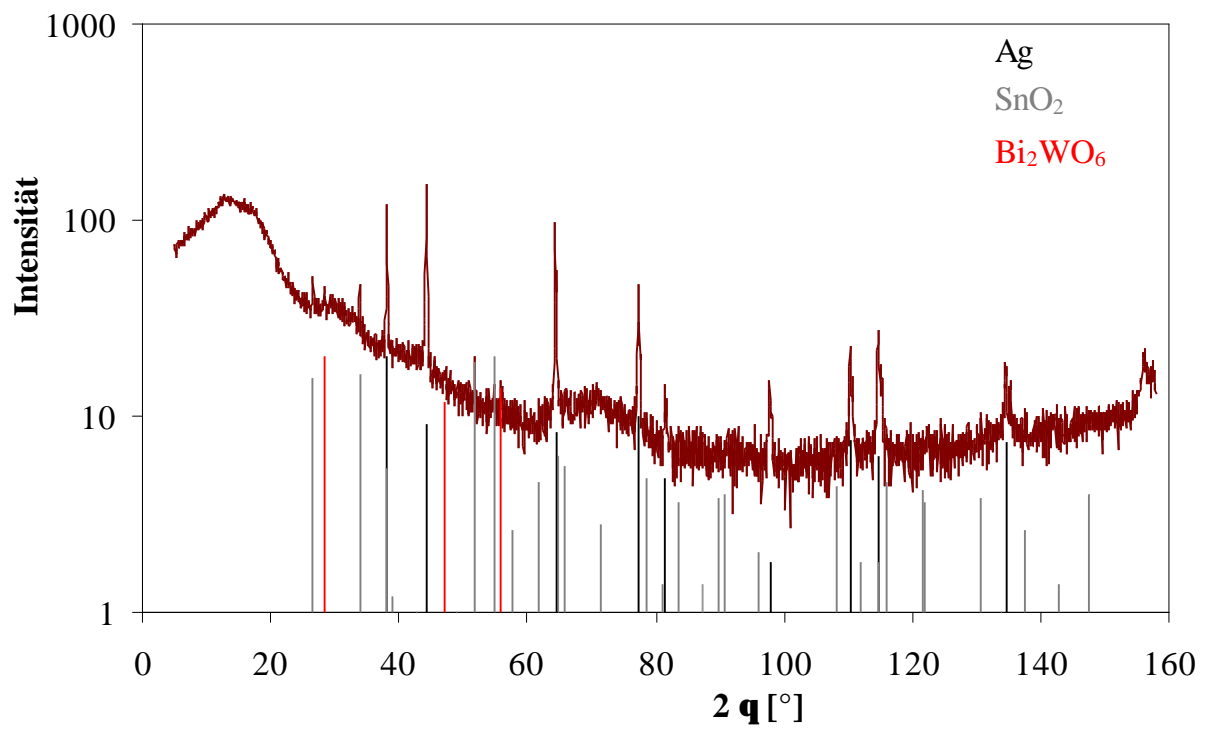


Abbildung 4.2 (f): H6; Karteien: 4-783, 5-467, 39-256

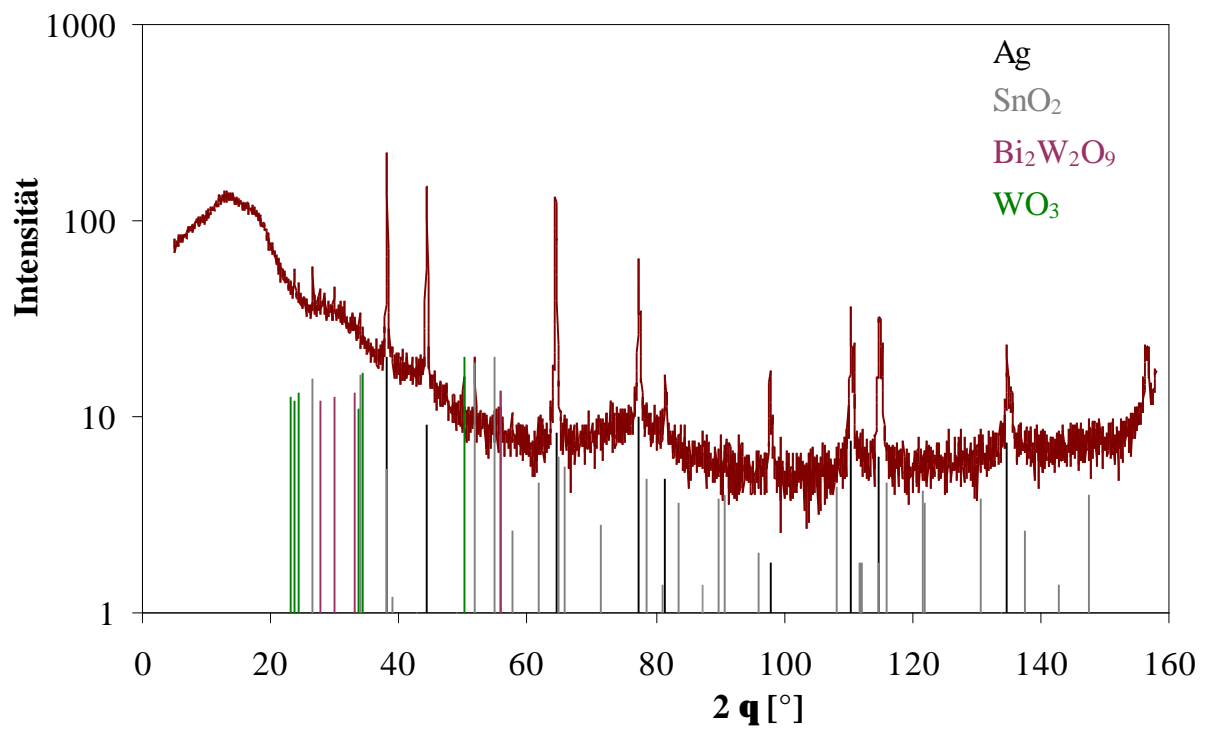


Abbildung 4.2 (g): H7; Karteien: 4-783, 5-467, 33-221, 5-363

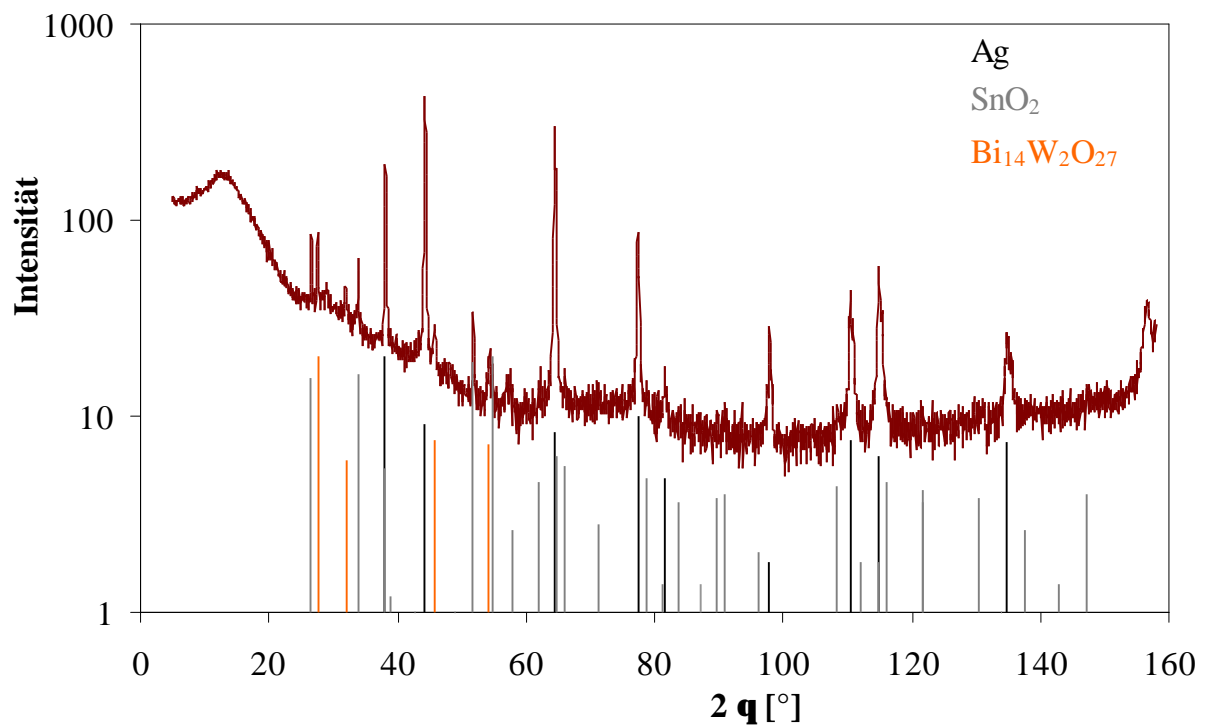


Abbildung 4.2 (h): H8; Karteien: 4-783, 5-467, 39-61

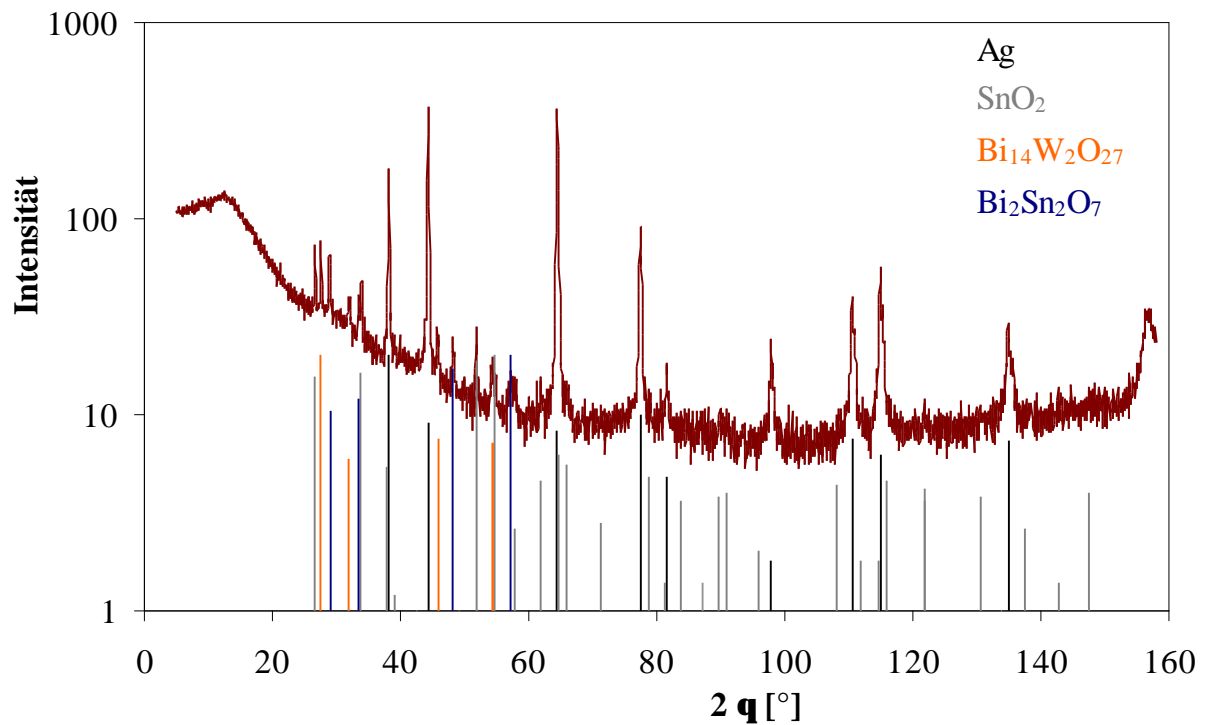


Abbildung 4.2 (i): H9; Karteien: 4-783, 5-467, 39-61, 34-1203

Material	Phasen	Berechnete Anteile in mol%
<b>H 1</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	92,9 / 6,6 / 0,5
<b>H 3</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / WO <sub>3</sub>	91,6 / 7,4 / 1,0
<b>R 3</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / Bi <sub>14</sub> W <sub>2</sub> O <sub>27</sub>	91,54 / 8,41 / 0,05
<b>G 1</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	91,7 / 8,2 / 0,1
<b>G 2</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	91,9 / 7,9 / 0,2
<b>G 3</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / WO <sub>3</sub>	91,5 / 8,4 / 0,1
<b>G 4</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / WO <sub>3</sub>	91,5 / 8,3 / 0,2
<b>G 5</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / Bi <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	91,7 / 8,2 / 0,1
<b>G 6</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	91,7 / 8,1 / 0,2
<b>G 7</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / Bi <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>9</sub> / WO <sub>3</sub>	91,7 / 8,0 / 0,1 / 0,2
<b>G 8</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / Bi <sub>14</sub> W <sub>2</sub> O <sub>27</sub>	91,8 / 8,1 / 0,1
<b>G 9</b>	Ag / SnO <sub>2</sub> / Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Bi <sub>14</sub> W <sub>2</sub> O <sub>27</sub>	92,0 / 7,8 / 0,1 / 0,1

Tabelle 4.2: Phasenanteile der übrigen Zusammensetzungen



### 4.3 Herstellung und Analyse der Mischoxide

#### 4.3.1 Herstellung von Wismut-Stannat und Wismut-Wolframaten

Für die Abdampf- und Benetzungsversuche wurden die in den Kontaktmaterialien nachgewiesenen Mischoxide aus den jeweiligen Oxidgemischen hergestellt (Tabelle 4.3). Die Ergebnisse der Röntgenanalysen an den geglähten Pulvergemischen werden in Abbildung 4.3 (a) bis (e) wiedergegeben.

Gezielte Phase	Pulvergemisch
$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	$1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SnO}_2$
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	$1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$
$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	$1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$
$\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$	$3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$
$\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$	$7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$

Tabelle 4.3: Zusammensetzungen der hergestellten Mischoxide

Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzungen aus Tabelle 4.3

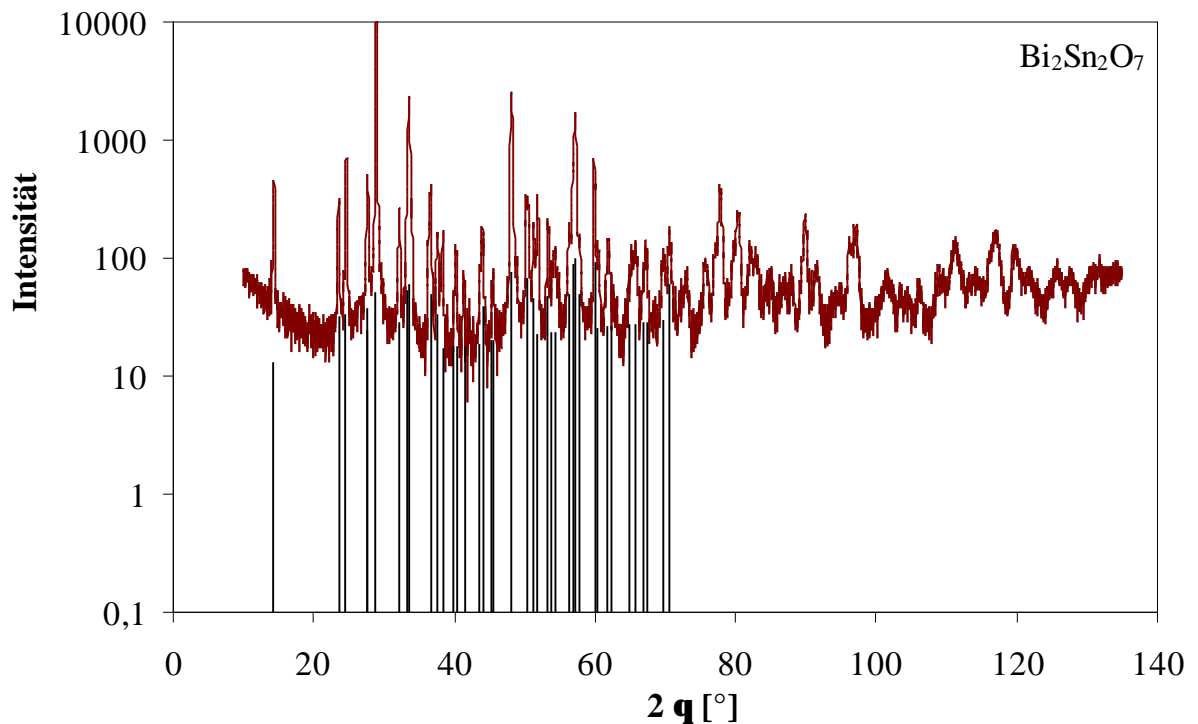


Abbildung 4.3 (a):  $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SnO}_2$ ; Kartei: 34-1203

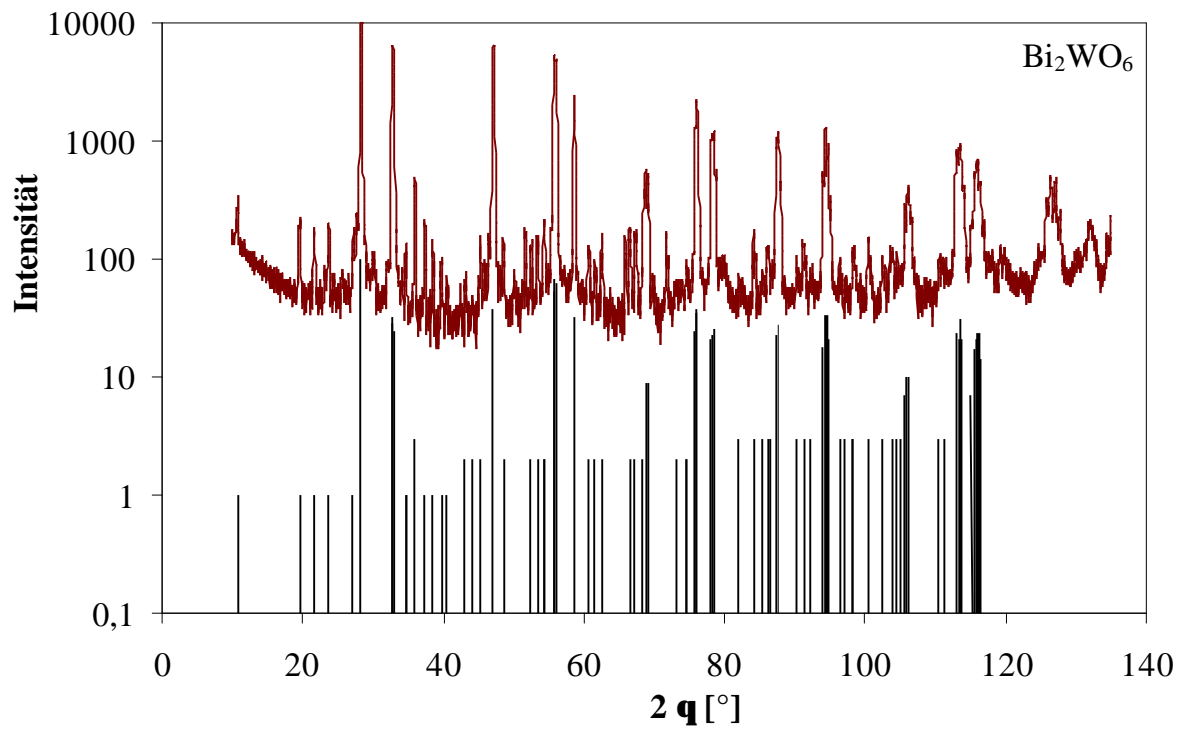


Abbildung 4.3 (b):  $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$ ; Kartei: 39-256

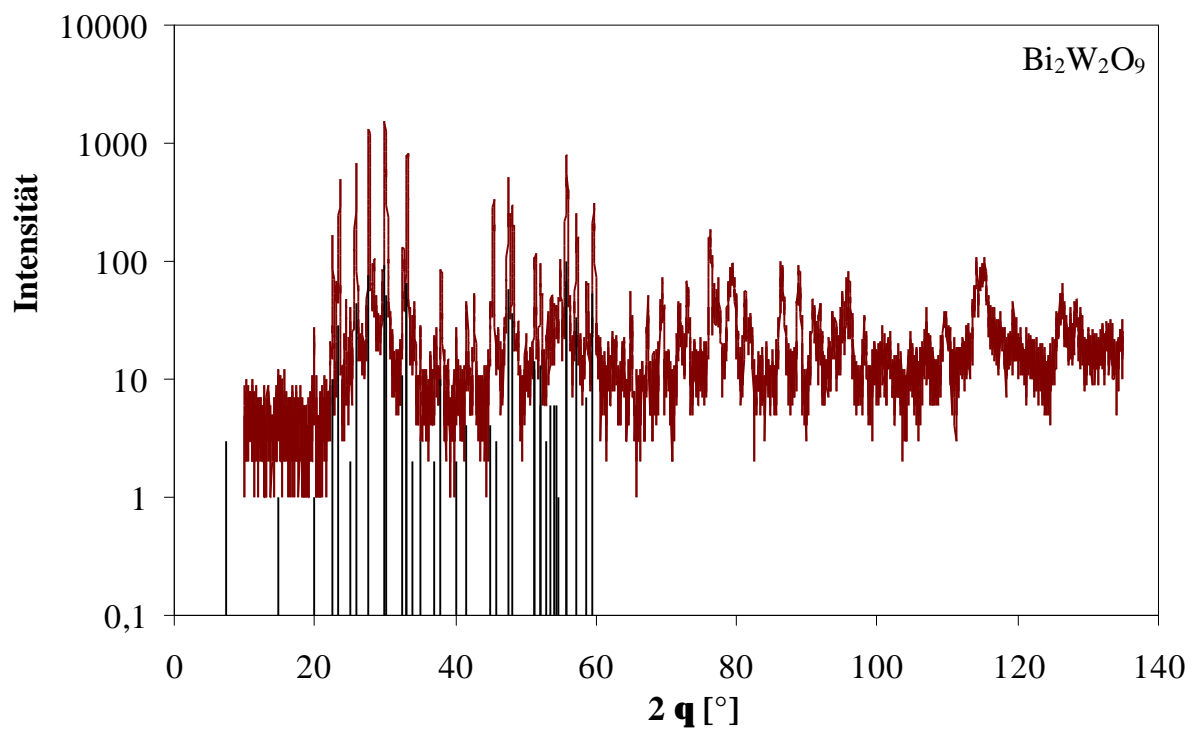


Abbildung 4.3 (c):  $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ ; Kartei: 33-221

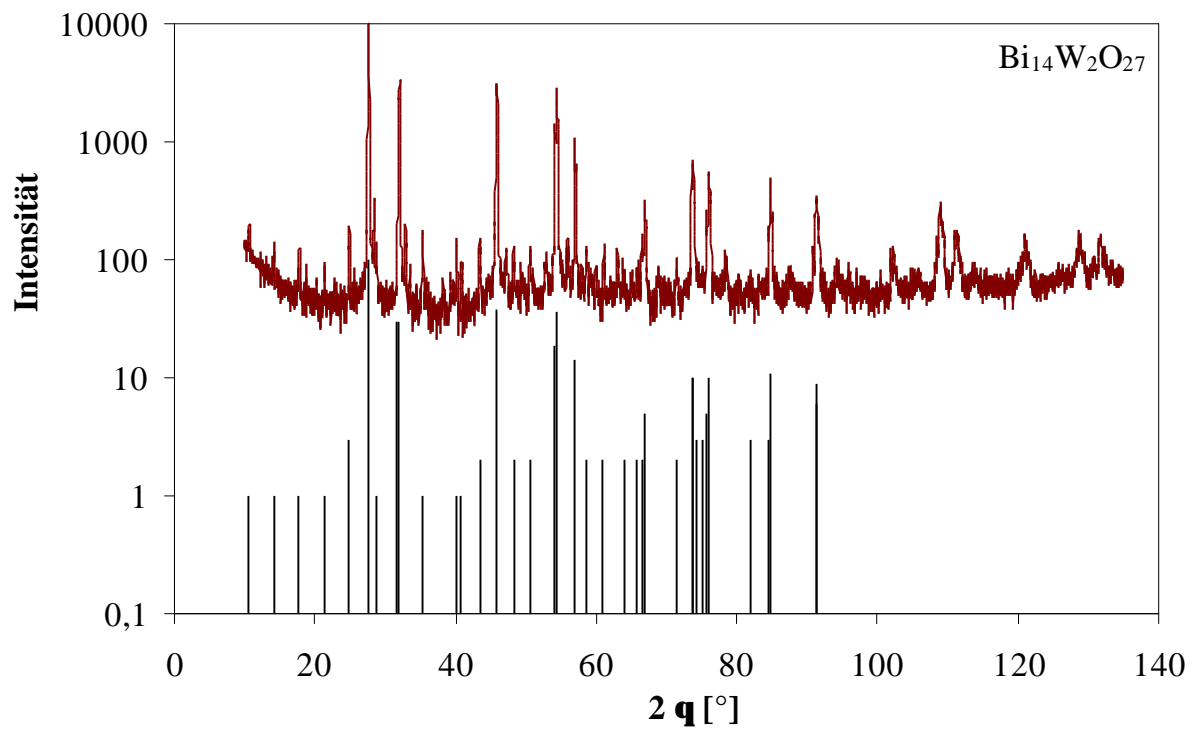


Abbildung 4.3 (d):  $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$ ; Kartei: 39-61

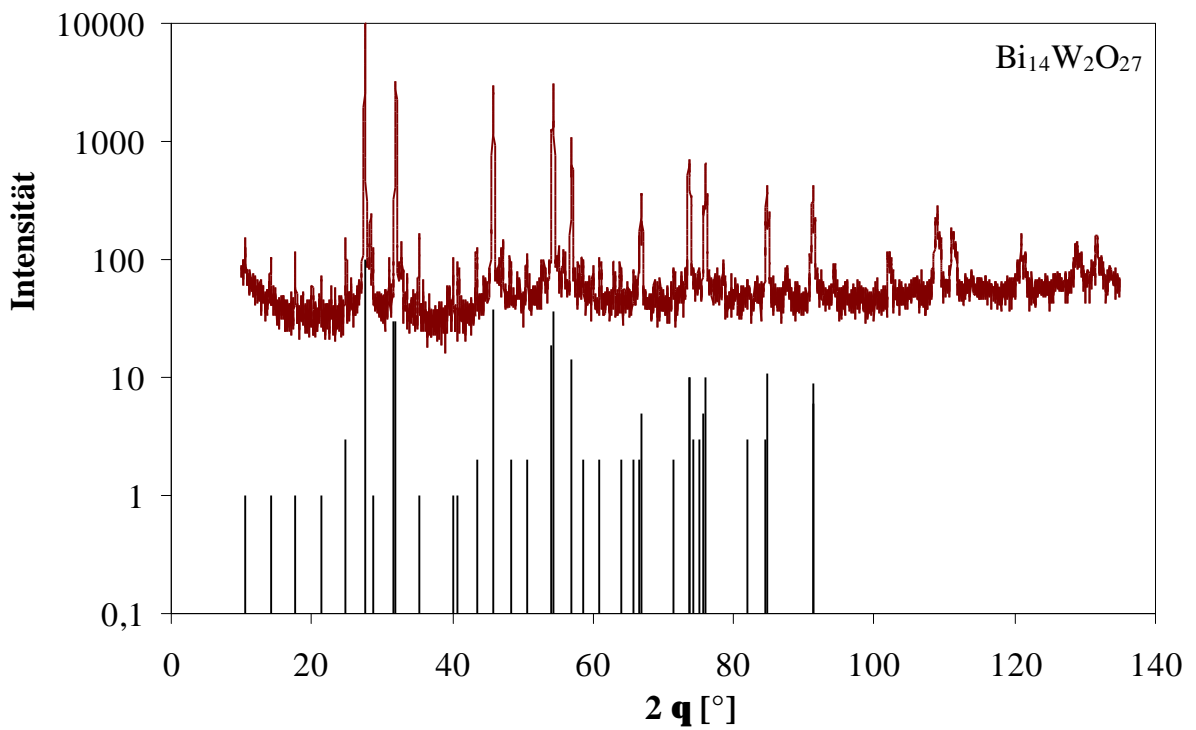


Abbildung 4.3 (e):  $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ ; Kartei: 39-61

Die Röntgendiffraktogramme der Mischoxide auf der Basis von  $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SnO}_2$ ,  $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$  und  $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$  zeigen laut ASTM-Kartei die Reflexe der Phasen  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  bzw.  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ . Die beiden Zusammensetzungen  $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$  und  $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$  haben das gleiche Röntgendiffraktogramm und lassen sich mit der ASTM-Kartei von  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  beschreiben.

Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  wurden anhand der Röntgenreflexe für beide Zusammensetzungen berechnet. Für eine tetragonale Struktur gilt Gleichung 4.1, wobei  $d$  der Abstand zwischen zwei Gitterebenen und  $h$ ,  $k$  und  $l$  die Millerschen Indizes sind. Jedem Röntgenreflex wurden mit Hilfe der ASTM-Kartei 39-61 die entsprechenden  $h$ ,  $k$ ,  $l$  und  $d$  zugeordnet. Die Werte von  $a$  und  $c$  wurden für die tetragonale Struktur mit den Gleichungen 4.2 und 4.3 berechnet. Die Röntgenreflexe sind paarweise (mit allen möglichen Paarkombinationen) ausgewertet worden, damit eine Unbekannte ( $a$  oder  $c$ ) substituiert und die andere berechnet werden konnte. Aus den Ergebnissen wurden der Mittelwert und die Mittelwertabweichung von  $a$  und  $c$  bestimmt (Tabelle 4.4).

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad [\text{\AA}^{-1}] \quad \text{Gleichung 4.1}$$

$$a = d_1 d_2 \sqrt{\frac{l_1^2 (h_2^2 + k_2^2) - l_2^2 (h_1^2 + k_1^2)}{l_1^2 d_1^2 - l_2^2 d_2^2}} \quad [\text{\AA}] \quad \text{Gleichung 4.2}$$

$$c = d_1 d_2 \sqrt{\frac{l_2^2 (h_1^2 + k_1^2) - l_1^2 (h_2^2 + k_2^2)}{d_1^2 (h_1^2 + k_1^2) - d_2^2 (h_2^2 + k_2^2)}} \quad [\text{\AA}] \quad \text{Gleichung 4.3}$$

		<b><math>3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3</math></b>	<b><math>7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3</math></b>
<b>a</b>	<b>Mittelwert</b>	12,46 Å	12,55 Å
	<b>Mittelwertabweichung</b>	0,02 Å	0,03 Å
<b>c</b>	<b>Mittelwert</b>	11,233 Å	11,210 Å
	<b>Mittelwertabweichung</b>	0,005 Å	0,004 Å

Tabelle 4.4: Gitterkonstanten von  $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{WO}_3$  und  $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$

### 4.3.2 Stabilität der Komponenten

In Abbildung 4.4 werden die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen an Ag,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  und den hergestellten Mischoxiden ( $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  und  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ ) wiedergegeben. Die Gewichtsveränderung wird als Funktion der Temperatur aufgetragen. Alle Komponenten (und besonders Ag) zeigen zunächst eine Gewichtszunahme, da sie Luftsauerstoff aufnehmen. Ab ca. 1200°C fangen alle Komponenten außer  $\text{SnO}_2$  an, abzukochen.

$\text{SnO}_2$  zeigt keine Gewichtsabnahme bis 1460°C. Allerdings steigt der Sublimationsdruck ab 1500°C rasch an (Saklatwalla, 1907). Ag schmilzt bei 962°C,  $\text{WO}_3$  bei 1473°C (Kubaschewski, Evans und Alcock, 1967) und die Wismut-Wolframate unterhalb 1100°C auf (Abbildung 2.1). Dementsprechend sind ihre Dampfdrücke ähnlich. Wismut-Stannat dampft im Vergleich dazu deutlich stärker ab. Das kommt daher, daß  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  nicht aufschmilzt, sondern nur abdampft. Das Aufschmelzen und Abdampfen der Komponenten beeinflussen die Schalteigenschaften, indem sie den Verbrauch der Lichtbogenenergie und die Lichtbogenbeweglichkeit bestimmen.

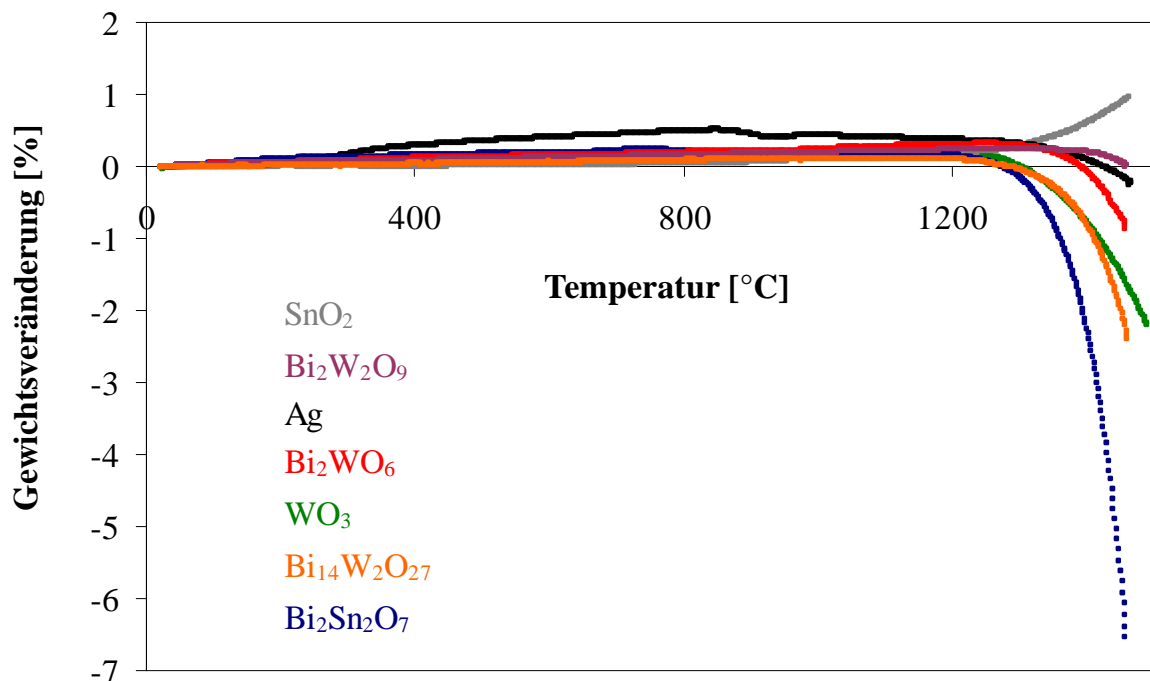


Abbildung 4.4: Abdampfverhalten der Komponenten

### 4.3.3 Ergebnisse der Benetzungsversuche

In den Abbildungen 4.5, 4.6 und 4.7 sind die Ergebnisse der Benetzungsversuche auf  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  bei  $1100^\circ\text{C}$  an Luft dargestellt. Jeder Meßpunkt ist der Mittelwert aus insgesamt 12 Messungen an 3 Proben. Je kleiner der Benetzungswinkel, desto besser benetzt die Auflage den Träger. Die Benetzung von Ag auf  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  oder  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  wird durch Zugabe von allen untersuchten Zusätzen erhöht. Der Verlauf der Benetzungswinkel mit Anteil des Zusatzes zeigt, daß meistens ein minimaler Benetzungswinkel bei 0,05 bis 0,2 mol% Zusatz auftritt und daß bei hohen Anteilen an Zusätzen ein Plateau-Wert erreicht wird. Dieser Wert hängt von der Art des Zusatzes ab. Bei der Benetzung von Ag/ $\text{WO}_3$  und Ag/ $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  auf  $\text{SnO}_2$  bzw.  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  wurde kein Minimum gemessen, die Werte des Benetzungswinkels laufen direkt zu einem Plateau.

Reines Ag benetzt  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  nur geringfügig. Der Benetzungswinkel ist groß und die Schmelzkugel haftet nicht auf dem Träger. Dies wird schon während des Versuchs deutlich. Beim Herausnehmen der Probe aus dem Ofen neigt die Schmelzkugel dazu, vom Träger zu rollen. Auf  $\text{WO}_3$  benetzt und haftet die Ag-Schmelzkugel deutlich mehr. Das Herausnehmen der Probe aus dem Ofen bereitet kein Problem, da die Ag-Schmelzkugel sich stabil verhält.

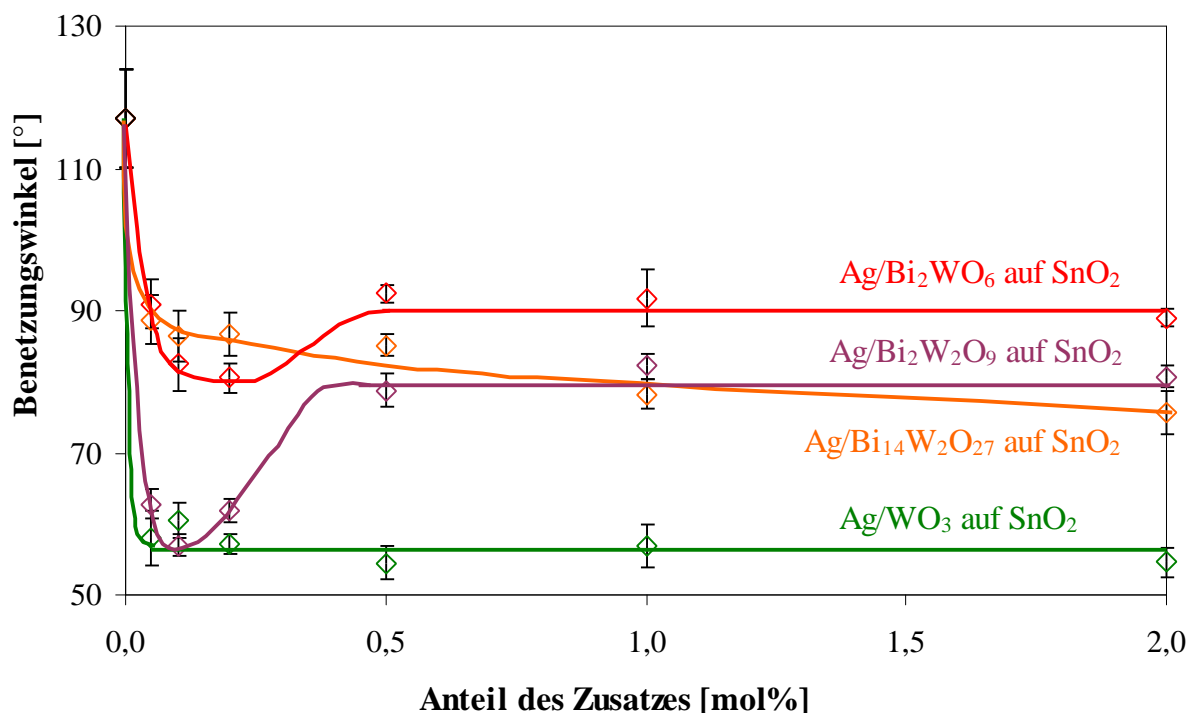


Abbildung 4.5: Ergebnisse der Benetzungsversuche von Ag mit verschiedenen Zusätzen auf  $\text{SnO}_2$

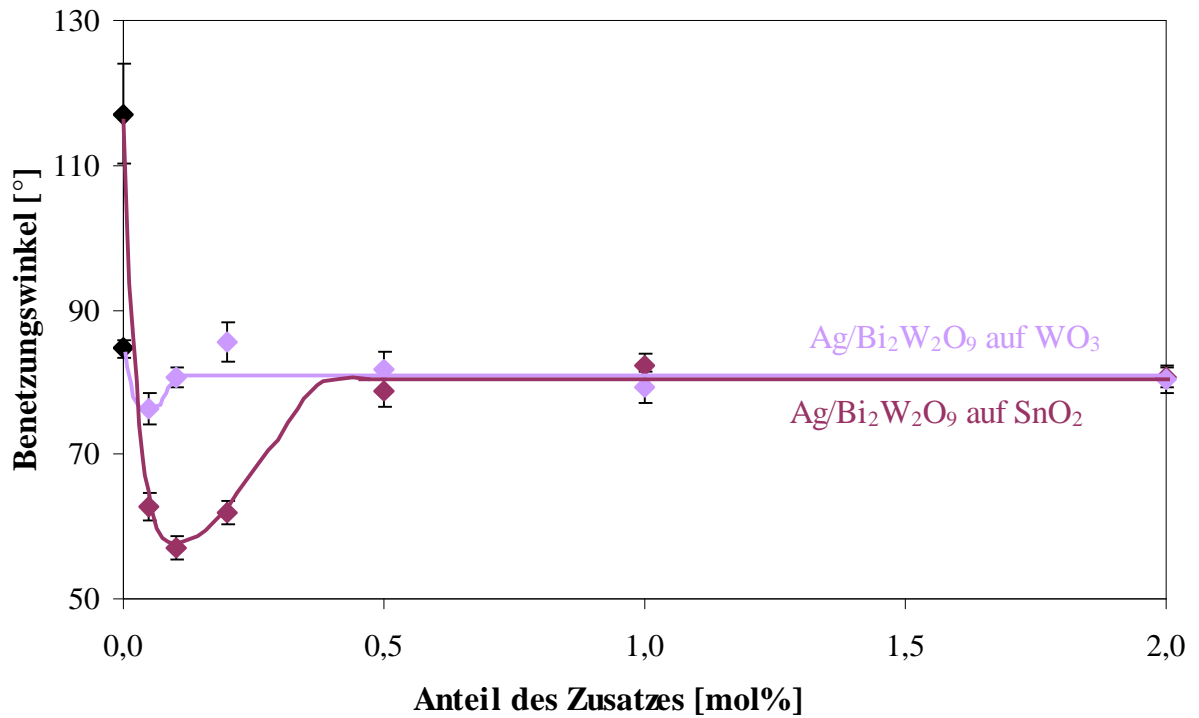


Abbildung 4.6: Ergebnisse der Benetzungsversuche von Ag mit Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> auf WO<sub>3</sub> und SnO<sub>2</sub>

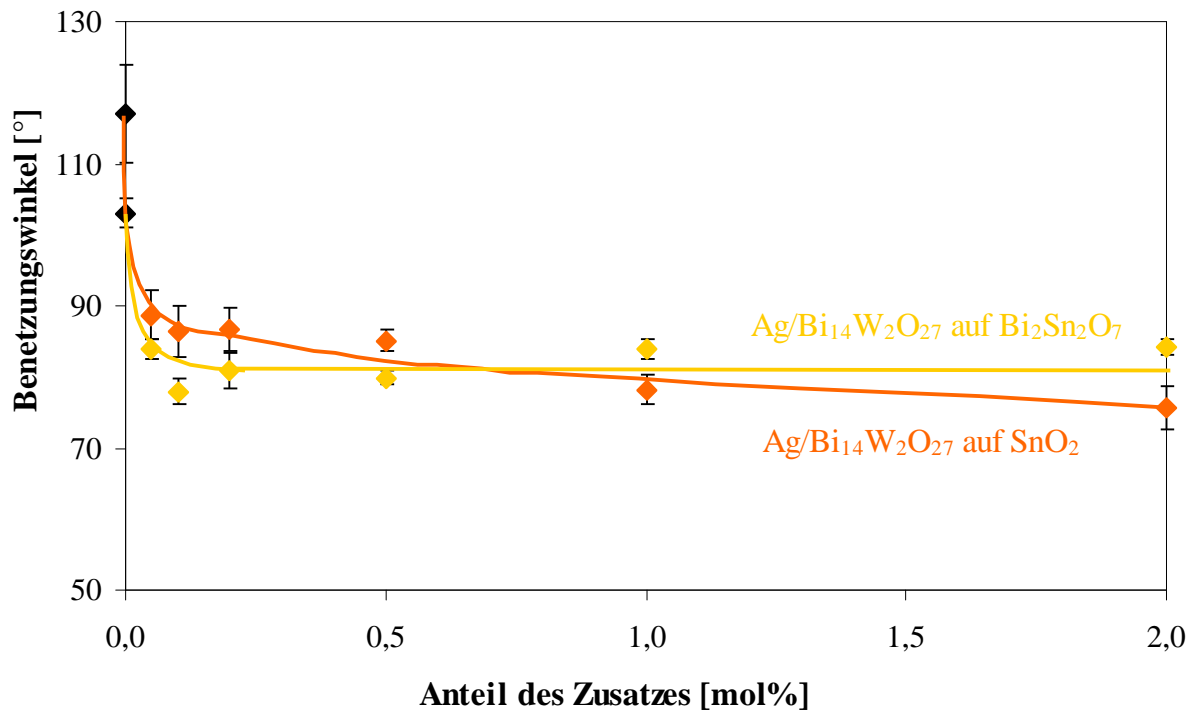
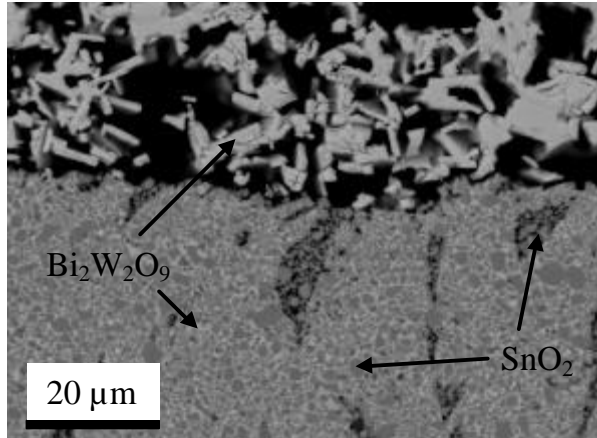


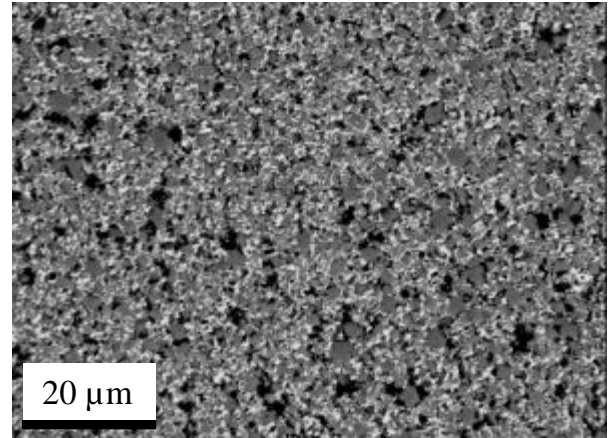
Abbildung 4.7: Ergebnisse der Benetzungsversuche von Ag mit Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub> auf Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und SnO<sub>2</sub>

Die Abbildungen 4.8, 4.9 und 4.10 zeigen die Grenzflächen zwischen erstarrter Schmelzkugel und Träger bzw. Luft nach dem Benetzungsversuch von einzelnen

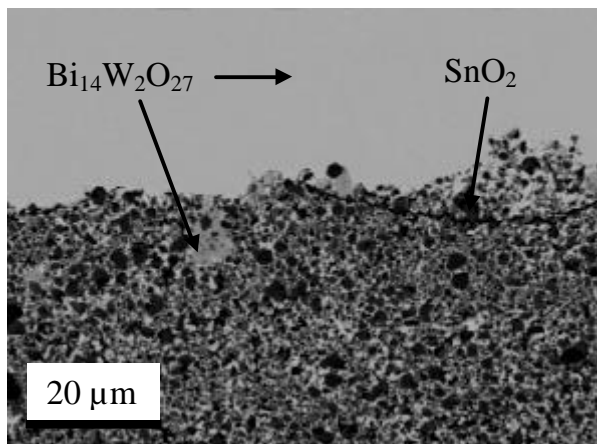
Komponenten und von Gemischen aus Ag und Zusatz auf  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Die Wismut-Wolframate dringen in die porösen  $\text{SnO}_2$ -,  $\text{WO}_3$ - und  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -Preßlinge ein, so daß die Schmelzkugel während des Versuchs teilweise oder vollständig verschwindet (Abbildung 4.8).



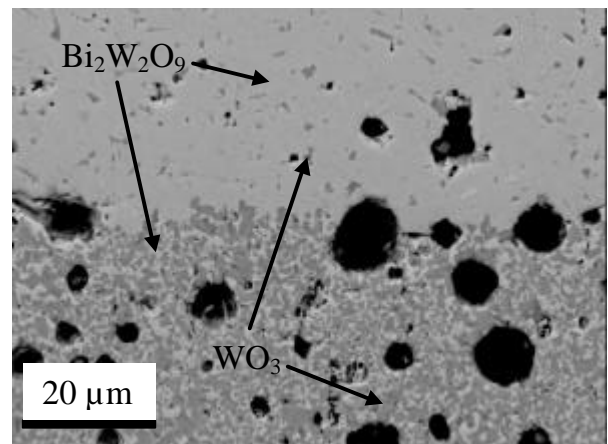
$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  -  $\text{SnO}_2$



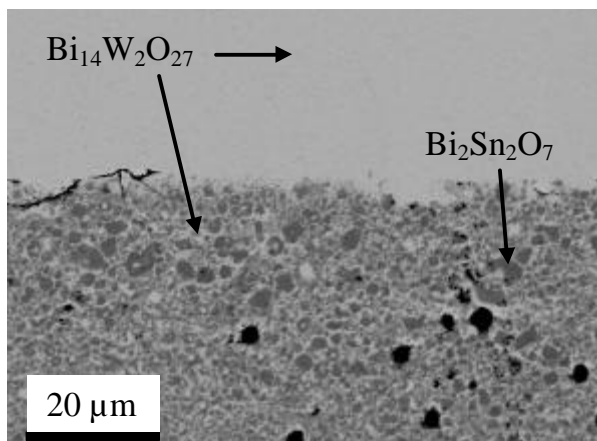
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (hell) -  $\text{SnO}_2$  (dunkel)



$\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  -  $\text{SnO}_2$



$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  -  $\text{WO}_3$



$\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  -  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Abbildung 4.8: Schliffbilder der Grenzfläche zwischen Wismut-Wolframat-Auflagen und  $\text{SnO}_2$ -,  $\text{WO}_3$ - bzw.  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -Trägern



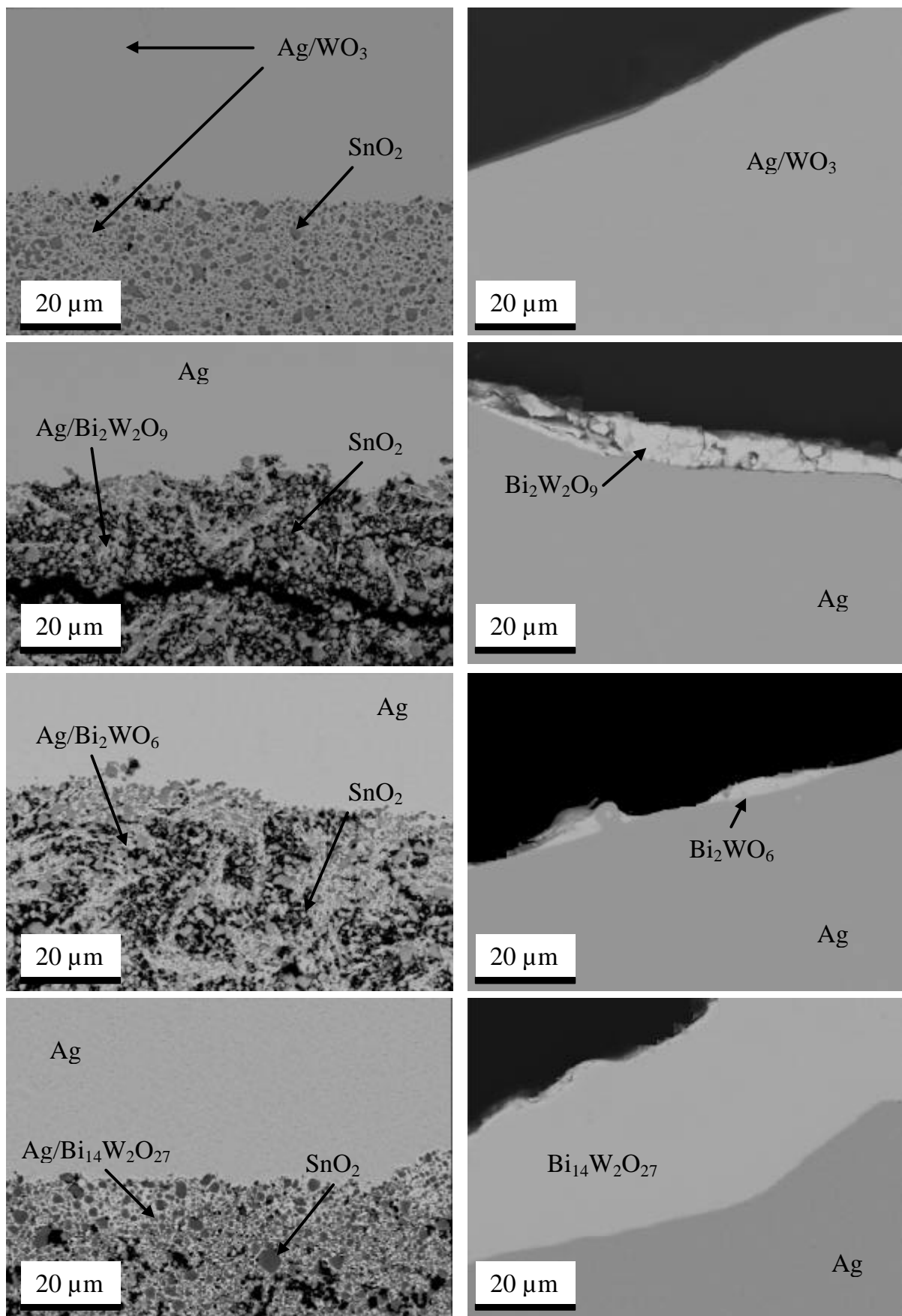


Abbildung 4.9: Schliffbilder der Ag/Zusatz-Auflagen auf SnO<sub>2</sub>-Trägern (links: Grenzfläche Auflage-Träger; rechts: Grenzfläche Auflage-Luft)

Gemische aus flüssigem Ag und Wolframoxid oder Ag und Wismut-Wolframaten dringen in den porösen  $\text{SnO}_2$ -Träger ein (Abbildung 4.9). Bei  $\text{Ag}/\text{WO}_3$ -Auflagen besteht die Schmelzkugel aus einem homogenen Gemisch aus Ag und  $\text{WO}_3$ . Dagegen entmischen sich Ag und Wismut-Wolframaten im flüssigen Zustand. Das Wismut-Wolframat dringt in den porösen  $\text{SnO}_2$ -Sinterling ein, nimmt dabei eine geringe Menge Ag mit sich und eine Ag-Schmelzkugel mit geringen Anteilen an Zusätzen bleibt auf dem  $\text{SnO}_2$ -Träger erhalten. Bei großen Anteilen an Wismut-Wolframaten befindet sich ein Teil des entmischten Zusatzes an der Grenzfläche Ag-Luft. Ein ähnlicher Vorgang erfolgt bei der Benetzung von  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  auf  $\text{WO}_3$ - bzw.  $\text{Ag}/\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  auf  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -Trägern (Abbildung 4.10). Das Wismut-Wolframat dringt in den Träger ein und lagert sich an der Grenzfläche Ag-Luft bei den Gemischen mit großen Anteilen an Zusätzen.

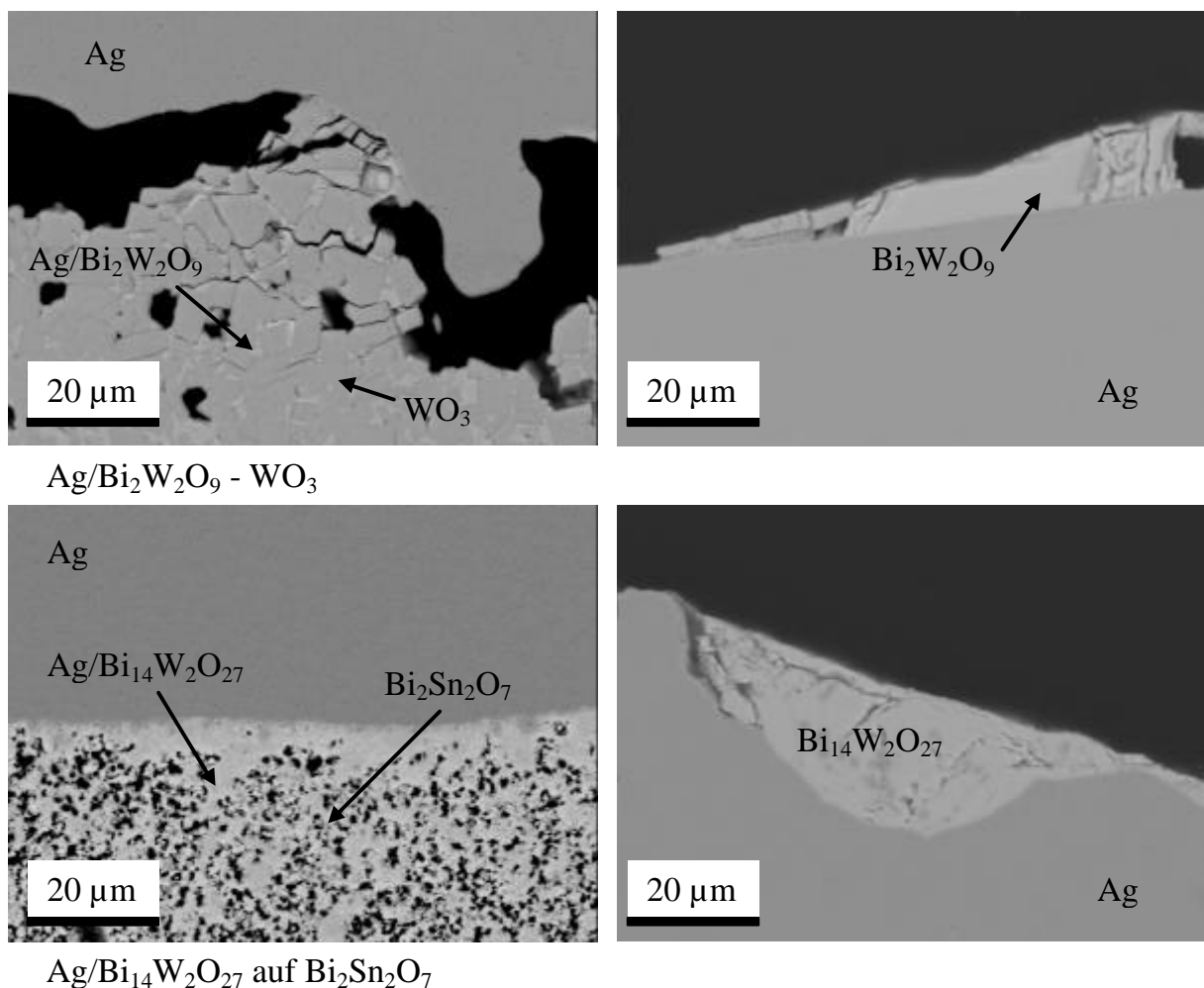


Abbildung 4.10: Schliffbilder der Ag/Zusatz-Auflagen auf  $\text{WO}_3$ - bzw.  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -Trägern (links: Grenzfläche Auflage-Träger; rechts: Grenzfläche Auflage-Luft)

#### 4.4 Diskussion

Die Temperaturen für die Soliduslinie des Phasendiagramms (Abbildung 4.1) wurden nach Glühen und Abschrecken der Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen bestimmt, indem die Ab- bzw. Anwesenheit der erstarrten eutektischen Bereiche mit dem Rasterelektronenmikroskop beobachtet wurde. Die Glühtemperaturen konnten sehr genau eingestellt werden, da das Thermoelement direkt am Tiegel platziert war. Die Zusammensetzungen im festen Bereich konnten auch sehr genau eingestellt werden, da keine merkbare Reaktion zwischen dem festen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel aufgrund der geringen Kinetik der Festkörperreaktion erfolgte.

Die Position der Liquiduslinie wurde visuell bestimmt, indem die Temperaturen, bei denen die Pulvergemische vollständig flüssig waren, ermittelt wurden. Oberhalb der Soliduslinie wurde an den Berührungsstellen zwischen Pulvergemisch und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel das flüssige  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aufgelöst und eine Reaktion erfolgte. Die Zusammensetzung der Gemische wurde dementsprechend an dieser Stelle um einige Prozente verschoben. Um die Reaktion mit dem Tiegel zu unterdrücken, wurden die Glühzeiten bis auf 5 min herabgesetzt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß das eutektische Gefüge auf beiden Seiten des Eutektikums unterschiedlich aussieht (Abbildung 4.11). Auf der Ag-reichen Seite enthält das Eutektikum scheinbar mehr  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , während auf der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -reichen Seite das Eutektikum Ag-reicher ist. Diese Verschiebungen kommen daher, daß Ag an die Ag-Primärkörner und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  an die  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Primärkörner ankristallisiert und von denen nicht mehr zu trennen sind.

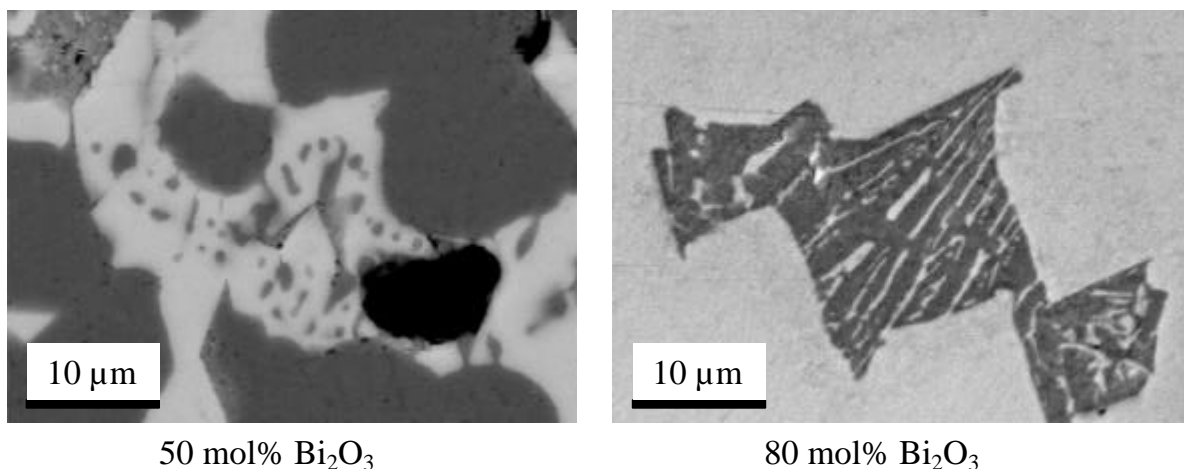


Abbildung 4.11: REM-Bilder von erstarrten eutektischen Bereichen ( $730^\circ\text{C}$ , 30 min)  
BSE Kontrast; helle Bereiche:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , dunkle Bereiche: Ag

Während des Sinterungsvorgangs der  $\text{Ag/SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Ag/SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ -Zusammensetzungen bei Temperaturen oberhalb  $730^\circ\text{C}$  entsteht eine geringe Menge an eutektischer  $\text{Ag/Bi}_2\text{O}_3$ -Flüssigkeit, die im porösen Sinterkörper durch Kapillarkräfte mobil ist. Die Bildung neuer Phasen erfolgt, indem das flüssige  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  auf festes  $\text{SnO}_2$  bzw. festes  $\text{WO}_3$  trifft und zu festem Wismut-Stannat bzw. Wismut-Wolframat reagiert. Das flüssige  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wird durch diese Reaktion aufgebraucht. Das in der eutektischen Schmelze enthaltene Ag wird dabei wieder fest.

Im System  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  existiert nur ein einziges Mischoxid:  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $1\text{Bi}_2\text{O}_3.2\text{SnO}_2$ ) (Phasendiagramm im Anhang 8.2). Dieses Wismut-Stannat wird bei den  $\text{Ag/SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Zusammensetzungen H1, H2, G1 und G2 gebildet (Abbildung 4.2 (c)), bis das ganze  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  verbraucht ist.

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  reagiert in Mischungen mit Ag,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{WO}_3$  bevorzugter mit  $\text{WO}_3$  als mit  $\text{SnO}_2$ , und es treten Wismut-Wolframate und nicht Wismut-Stannat nach der Sinterung der Zusammensetzungen H5, H6 und H8 auf (Abbildung 4.2 (e), (f) und (h)). Die Bildung von  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  ( $1\text{Bi}_2\text{O}_3.2\text{WO}_3$ ) und  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $1\text{Bi}_2\text{O}_3.1\text{WO}_3$ ) in den Zusammensetzungen mit einem Verhältnis  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$  von 1:2 bzw. 1:1 entsprechen den Ergebnissen von Hoda und Chang (1974), Takahashi und Iwahara (1973) und Speranskaya (1970). Bei einem Verhältnis  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$  von 1:4 (Zusammensetzung H7) wurden die Phasen  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  und  $\text{WO}_3$  detektiert (Abbildung 4.2 (g)), was die Existenz von  $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  ( $1\text{Bi}_2\text{O}_3.3\text{WO}_3$ ) (Gal'perin et al., 1966; Sillén und Lundborg, 1943; Smolyaninov und Belyaev, 1962) im System  $\text{Ag/SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$  bei  $760^\circ\text{C}$  widerlegt.

Bei der Zusammensetzung H8 (Verhältnis  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$  von 3:1) wurde entsprechend der Ergebnisse von Watanabe, Ishizawa und Kato (1985) das Mischoxid  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  detektiert. Die Auswertung der in dieser Arbeit ermittelten Röntgendiffraktogramme von  $3\text{Bi}_2\text{O}_3.1\text{WO}_3$  und  $7\text{Bi}_2\text{O}_3.2\text{WO}_3$  ergibt, daß die beiden Mischverhältnisse zu einer einzigen Phase gehören (Abbildung 4.3 (d) und (e)). Das Mischoxid  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  zeigt einen Löslichkeitsbereich, der  $3\text{Bi}_2\text{O}_3.1\text{WO}_3$  enthält. Die berechneten Gitterkonstanten der tetragonalen Struktur sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

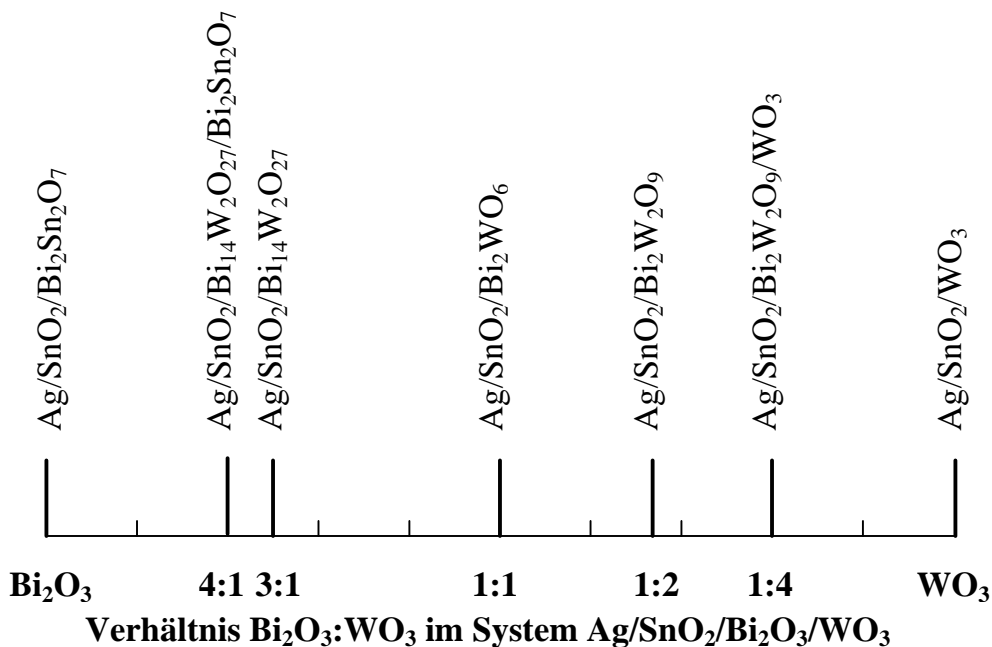
Die vorhandenen Lücken bei  $7\text{Bi}_2\text{O}_3.2\text{WO}_3$  verursachen eine Verzerrung des Gitters (eine Dilatation in der xy-Ebene und eine Kompression in der z-Richtung), die von Watanabe, Ishizawa und Kato (1985) ebenfalls gemessen wurde.

	A [Å]		c [Å]	
	Diese Arbeit	(Watanabe, Ishizawa und Kato, 1985)	Diese Arbeit	(Watanabe, Ishizawa und Kato, 1985)
<b>3Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.1WO<sub>3</sub></b>	12,46 ± 0,02	12,5132(3)	11,233 ± 0,005	11,2525(3)
<b>7Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2WO<sub>3</sub></b>	12,55 ± 0,03	12,5143(5)	11,210 ± 0,004	11,2248(6)

Tabelle 4.5: Gitterkonstanten von 3Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.1WO<sub>3</sub> und 7Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2WO<sub>3</sub>

Die Zusammensetzung H9 (Verhältnis Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:WO<sub>3</sub> von 4:1) enthält nach der Sinterung Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub> und Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Abbildung 4.3 (i)). Das bedeutet, daß die Mischoxide Bi<sub>14</sub>WO<sub>24</sub> (Hoda und Chang, 1974) oder Bi<sub>20</sub>WO<sub>33</sub> (Gal'perin et al., 1966, Sillén und Lundborg, 1943; Takahashi und Iwahara, 1973) im System Ag/SnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> bei 760°C weniger stabil als Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sind. Da diese Phasen peritektisch entstehen, ist die Reaktionskinetik langsam. Deshalb reagiert Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zunächst mit WO<sub>3</sub>, das vollständig zur Bildung von Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub> aufgebraucht wird. Der Rest Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagiert dann mit SnO<sub>2</sub> zu Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, wie bei den Zusammensetzungen H1, H2, G1 und G2.

Eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit gemessenen Phasen im System Ag/SnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> nach Glühung bei 760°C wird in Abbildung 4.12 dargestellt.


Abbildung 4.12: Phasen im System Ag/SnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> bei 760°C als Funktion des Verhältnisses Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:WO<sub>3</sub>

Die nach der Herstellung vorhandenen Phasen haben einen erheblichen Einfluß auf die Benetzungseigenschaften der Materialien. Reines Ag benetzt wenig  $\text{SnO}_2$  (Abbildung 4.5). Wismut-Wolframate benetzen  $\text{SnO}_2$  sehr gut, da sie während der Benetzungsversuche in die porösen  $\text{SnO}_2$ -Preßlingen eindringen. Ag und Wismut-Wolframat-Gemische entmischen sich in der Schmelze (Abbildung 4.9). Die Wismut-Wolframate verlassen die Schmelzkugel und dringen mit einem geringen Anteil an Ag in den  $\text{SnO}_2$ -,  $\text{WO}_3$ - bzw.  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -Preßling ein. Bei geringen Mengen an Zusätzen wurde also die Benetzung von reinem Ag auf einem Gemisch aus  $\text{SnO}_2$ , Ag und Wismut-Wolframat gemessen. Mit  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ - und  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -Zusatz sinkt der Benetzungswinkel mit steigendem Anteil an Zusatz bis ein Minimum erreicht wird. Dieses Minimum bezeichnet den Zustand, in dem die ganze Porosität an der Grenzfläche zum Träger mit Wismut-Wolframat und Ag gefüllt ist.

Bei höheren Anteilen an Wismut-Wolframat bleibt der Überschuß an Mischoxid an der Grenzfläche zwischen Ag-Kugel und Luft. Dies verursacht eine Erhöhung des Benetzungswinkels bei  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  und  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -haltigen Auflagen. Da die Grenzfläche Schmelzkugel-Träger sich nicht ändert, bedeutet dies, daß die Benetzung von Ag auf Luft durch Anwesenheit der beiden Wismut-Wolframate erhöht wird. Bei hohen Anteilen an Zusatz stellt sich ein stationärer Zustand ein. Der Benetzungswinkel wird von der Menge an Zusatz nicht mehr beeinflusst. Das Minimum im Verlauf des Benetzungswinkels von Ag/ $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  auf  $\text{WO}_3$  liegt bei kleineren Anteilen an Zusatz als auf  $\text{SnO}_2$ , da Ag  $\text{WO}_3$  mehr benetzt als  $\text{SnO}_2$ . Dementsprechend dringt mehr Ag in den  $\text{WO}_3$ -Träger ein und die Wirkung von  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  wird vermindert.

Bei der Benetzung der Ag/ $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ -Gemische auf  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  ist kein Minimum, bzw. keine Erhöhung des Benetzungswinkel zu beobachten, obwohl  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  bei großen Anteilen an Zusatz an der Grenzfläche Ag-Schmelzkugel-Luft vorhanden ist. Dies bedeutet, daß  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  die Benetzung von Ag auf Luft verringert.

Ag und  $\text{WO}_3$  bilden ein homogenes Gemisch in der Schmelzkugel und dringen schon bei kleinen Anteilen an  $\text{WO}_3$  gleichmäßig in den  $\text{SnO}_2$ -Träger ein. Eine Erhöhung des Anteils an Zusatz bewirkt keine Änderung des Benetzungswinkels. Im Gegensatz zu  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  und  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  kann eine große Menge an  $\text{WO}_3$  eingesetzt werden, ohne daß der Benetzungswinkel wieder steigt.

## 5 Vorgänge beim Schalten

Die hergestellten Materialien wurden in einer Modelleinrichtung geschaltet. Die Ursache der Porenbildung wurde analysiert, um nachzuprüfen, ob die Bildung von Poren und der entsprechende Anteil des Abbrands unterdrückt werden kann. Der Abbrand beim Ausschalten und der Kontaktwiderstand wurden mit dem Gefüge in Zusammenhang gebracht.

### 5.1 Beschreibung des Schaltgefüges

Während der Schaltversuche ändern sich die Elektroden an der Kontaktfläche makroskopisch und mikroskopisch (Abbildungen 5.1 und 5.2). Makroskopisch ändert sich die Geometrie der Elektrode. Die Kontaktfläche schmilzt unter Einwirkung des Lichtbogens auf. An der Elektrodenkante läuft das flüssige Material über, so daß die effektive, makroskopisch ebene Schaltfläche verringert wird. Dies geschieht schon während der ersten Schaltung und verstärkt sich mit steigender Schaltzahl.

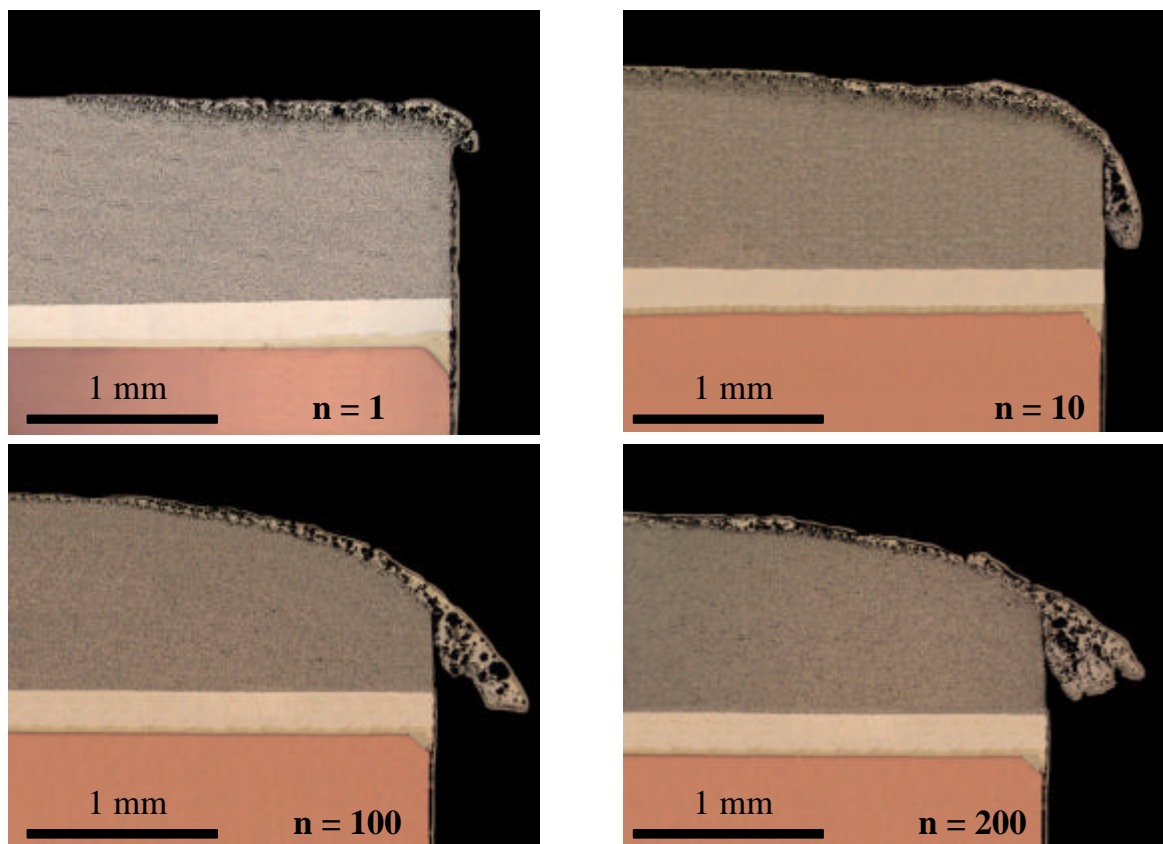


Abbildung 5.1: Entwicklung der Elektrodengeometrie der Zusammensetzung R3 mit zunehmender Schaltzahl



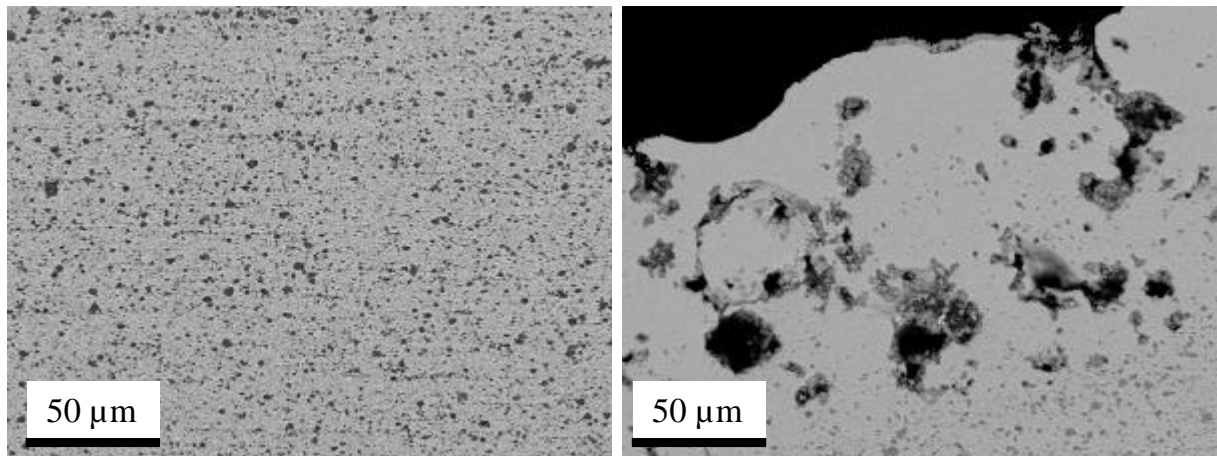


Abbildung 5.2: Gefüge von H3 im Ausgangszustand (links) und nach einer Schaltung (rechts)

Das Gefüge ändert sich im schaltflächennahen Bereich deutlich. Der Ausgangszustand für die Schaltversuche ist das Gefüge des strangepreßten Profils. Es besteht aus feinverteilten kleinen Oxidpartikeln ( $\text{SnO}_2$  und Zusätze) in der Ag-Matrix. Während des Schaltens entmischen sich Silber und Oxide, so daß das Gefüge im erstarrten Bereich aus Ag-Bereichen, Oxidagglomeraten, Poren und Zellen besteht.

Da der Lichtbogenlauf und der Kontaktwiderstand von der Anwesenheit von Oxiden an der Schaltfläche beeinflußt werden, wurden die Größe und die Fläche der oxidischen Agglomerate an der Schaltfläche im senkrechten Schliff gemessen. Die Schliffebene wurde in der Mitte der Elektrode und in der Laufrichtung des Lichtbogens gewählt (Abbildung 5.3).

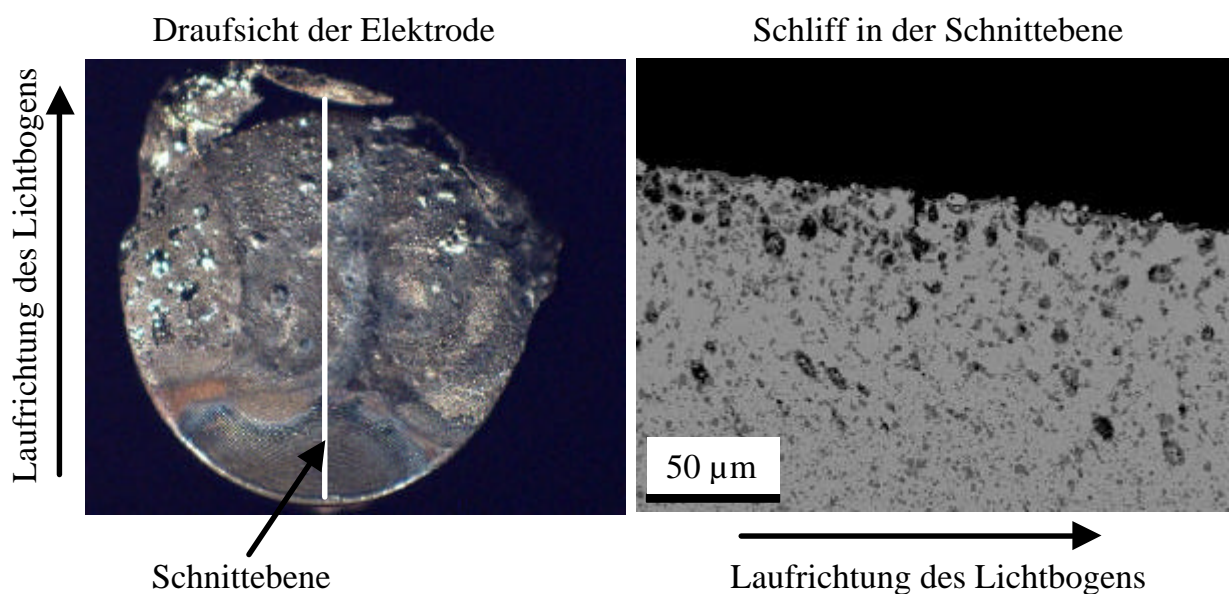


Abbildung 5.3: Definition der Schliffebene (beispielhaft für die Zusammensetzung R2)



Die Größe der Oxidbereiche auf der Schaltfläche ist für die Interpretation der Abbrandergebnisse wichtig, da die Oxide den Lichtbogenlauf auf der Kontaktfläche beeinflussen. Die Messung der Größe der oxidischen Agglomerate wurde im Schliff durch Zählen der Anzahl der Schnittpunkte eines vertikalen Liniengitters (Abstand der Linien: 9  $\mu\text{m}$ ) mit jedem Oxidagglomerat an der vom Lichtbogen aufgeschmolzenen Schaltfläche durchgeführt. Als Kennwert für die mittlere Größe der Agglomerate wurde der Medianwert  $d_{50}$  benutzt. Der Flächenanteil der Oxide auf dem makroskopisch ebenen Teil der Schaltfläche,  $f_{\text{Ox}}$ , ist für die Auswertung des Kontaktwiderstands von Bedeutung, da der Strom nur in den leitenden Ag-Bereichen der beiden Elektroden fließen kann. Die Messung der Fläche der oxidischen Agglomerate erfolgte, indem die Anzahl der Schnittpunkte der vertikalen Linien mit den oxidischen Agglomeraten an der Schaltfläche gezählt wurde.

Die Ergebnisse der Messung der Größe und des Flächenanteils der Oxide an der Schaltfläche sind in Abbildung 5.4 bzw. 5.5 wiedergegeben. Die Zusammensetzung R2 (Ag/SnO<sub>2</sub> ohne Zusatz) zeigt den kleinsten  $d_{50}$ -Wert der oxidhaltigen Materialien, der ca. einer Verdreifachung des  $d_{50}$ -Wertes des ursprünglichen SnO<sub>2</sub>-Pulvers entspricht. Die Zugabe von Zusätzen bewirkt eine Agglomeration der Oxide an der Schaltfläche. Nur die Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-haltigen Zusammensetzungen zeigen einen nahezu konstanten Medianwert der Oxidgröße bis 1 mol% Zusatz.

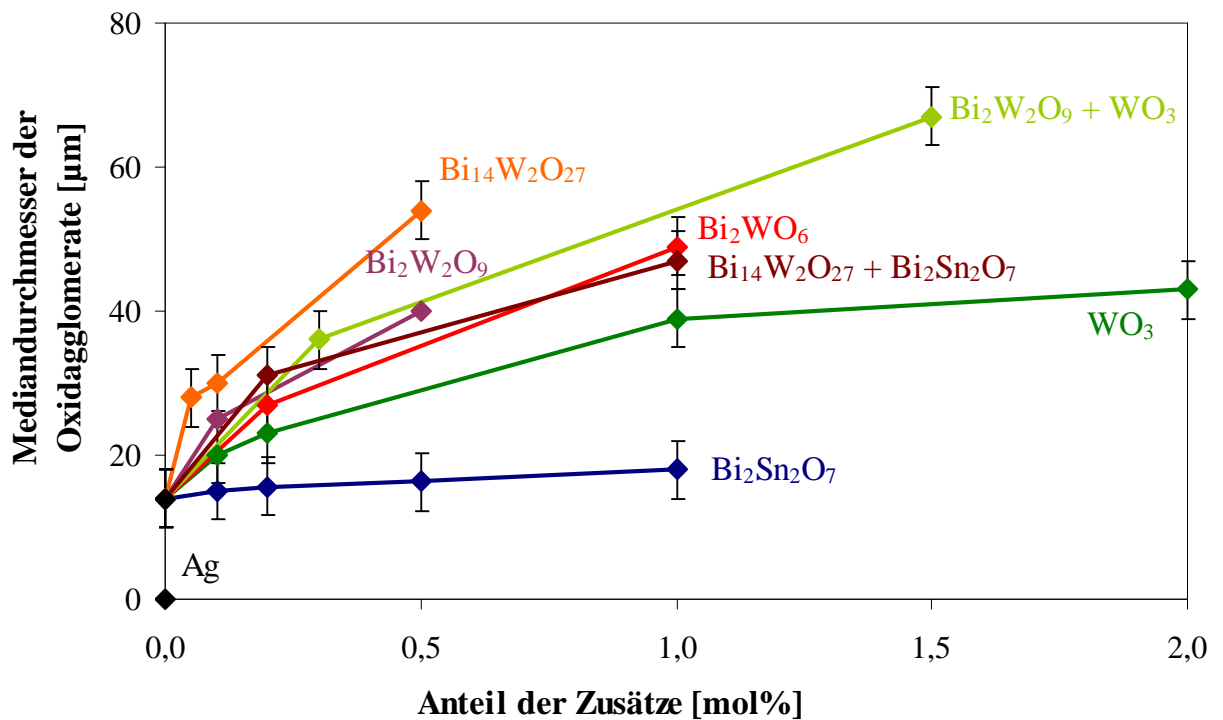


Abbildung 5.4: Medianwert der Größe der Oxide an der Schaltfläche

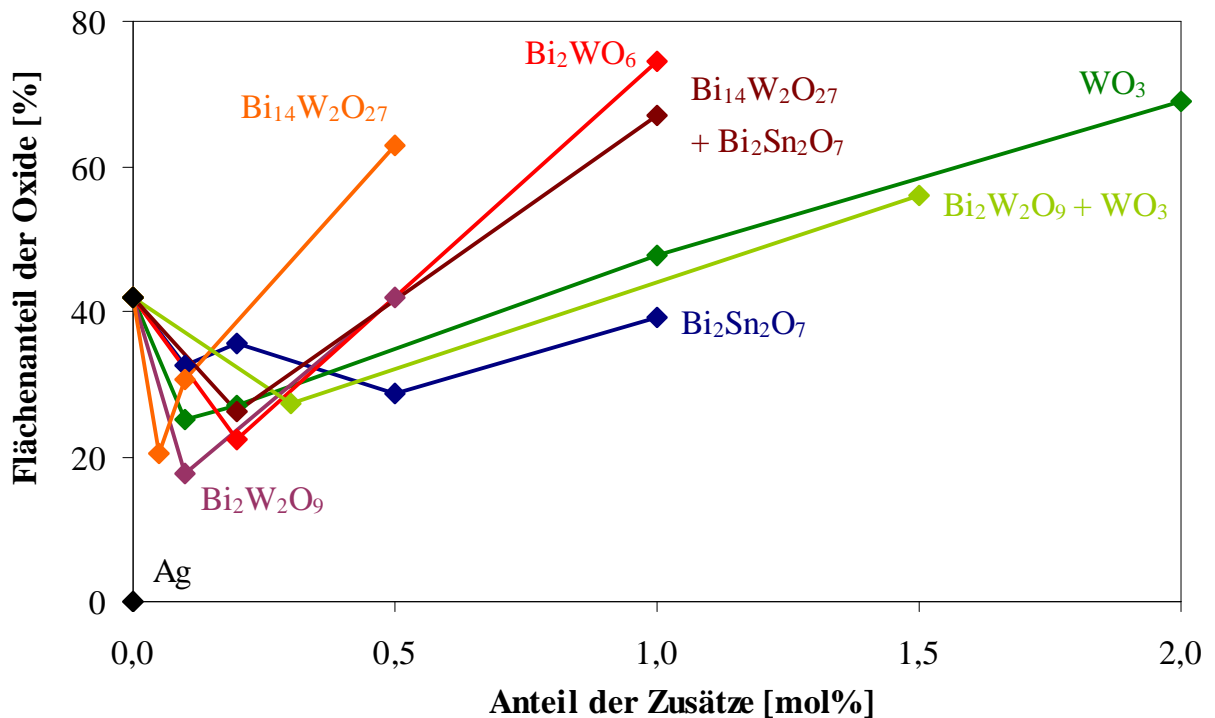


Abbildung 5.5: Anteil der Oxide am ebenen Teil der Schaltfläche

Der Flächenanteil an Oxiden an der Schaltfläche beträgt bei der Referenzzusammensetzung R2 ca. 40 %. Die Zugabe von kleinen Anteilen an Zusätzen bewirkt eine Verringerung des Flächenanteils der Oxide. Größere Anteile bewirken dagegen einen deutlichen Anstieg außer bei  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -haltigen Materialien, die bis 1 mol% Zusatz einen nahezu konstanten Flächenanteil an Oxiden aufweisen. Diese Ergebnisse entsprechen den Benetzungsversuchen qualitativ, in denen kleine Anteile an Zusätzen die Benetzung von Ag auf  $\text{SnO}_2$  erhöhen.

## 5.2 Porenbildung

Da die Poren auch im Schaltgefüge des Materials R2 ( $\text{Ag/SnO}_2$  ohne Zusatz) entstehen, wurden die Eigenschaften dieser beiden Komponenten untersucht. Zunächst wurde die Temperatur, bei der die Poren auftreten, durch Glühversuche ermittelt. In Abbildung 5.6 sind Schliffbilder von an Luft geblühten R2-Profilstücken dargestellt. Nach der Glühung bei  $940^\circ\text{C}$  sind kaum Poren zu erkennen, während nach der Glühung bei  $955^\circ\text{C}$  sehr große Poren vorhanden sind (die Poren wurden zum Teil während der Präparation zugeschmiert). Die Porenbildung erfolgt also knapp unterhalb der Schmelztemperatur von Ag ( $962^\circ\text{C}$ ).

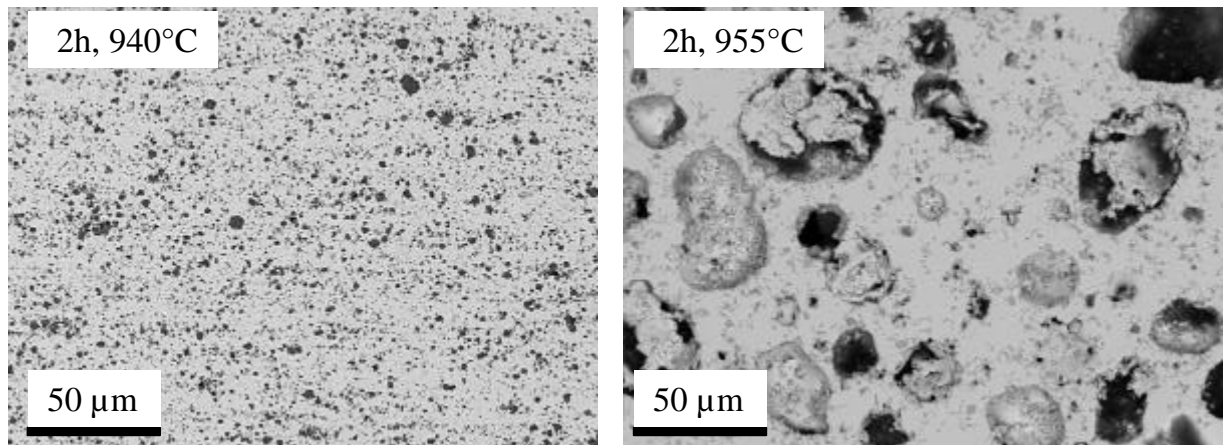


Abbildung 5.6: Schliffbilder der an Luft geglühten R2-Profilstücke

Der Einfluß der Dauer und der Atmosphäre der Glühung auf die Porenbildung ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Nach 15 min an Luft bei 955°C sind Poren nur in der oberflächennahen Schicht des Profilstückes vorhanden und die Schicht hat sich vom Kern der Probe abgelöst. Nach 2 h befinden sich Poren im ganzen Profilstück. In Argon sind bei 940°C und 955°C nur wenige kleine Poren im Gefüge zu erkennen.

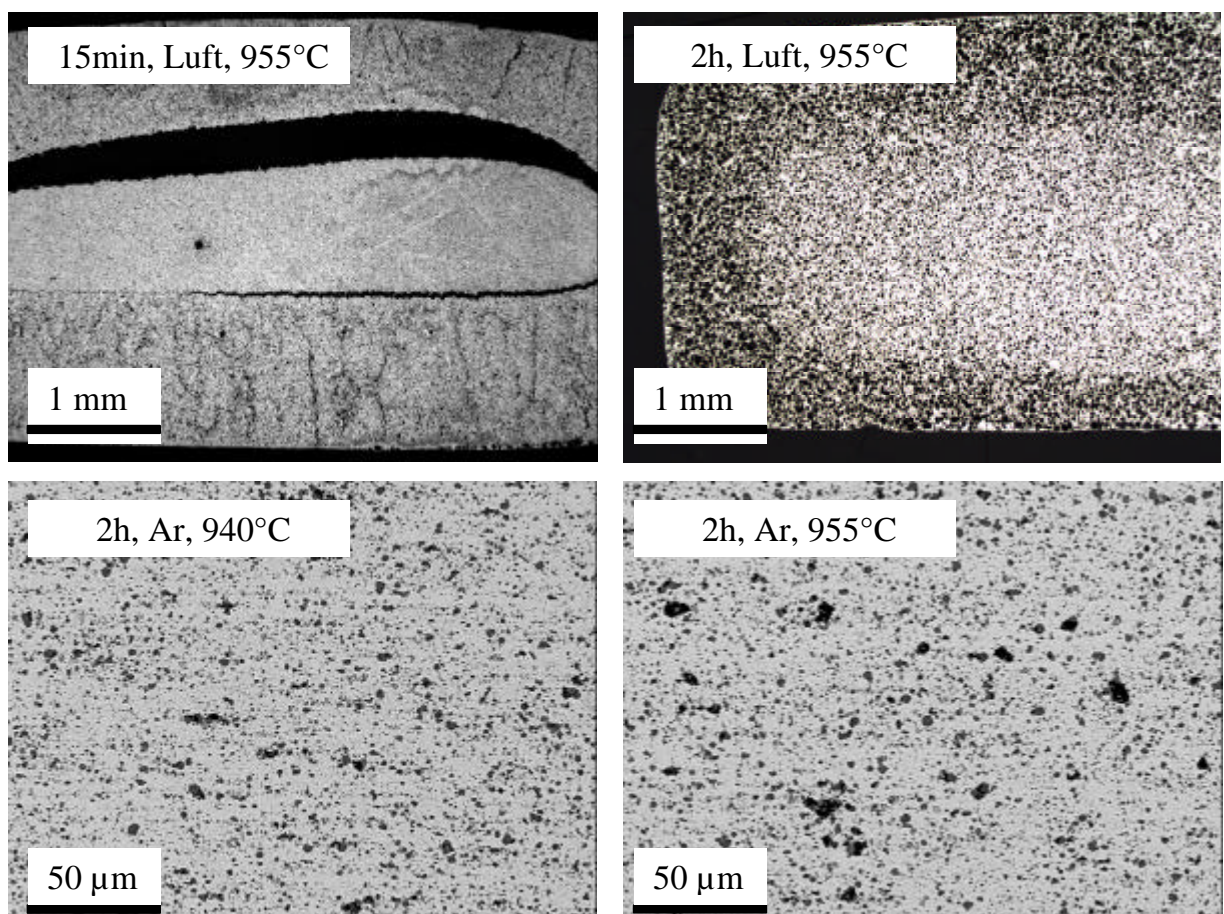


Abbildung 5.7: Schliffbilder der geblühten R2-Profilstücke

## 5.3 Ergebnisse der Schaltversuche

### 5.3.1 Einlaufeffekt

Schon während der ersten Schaltung heizt der Lichtbogen die Schaltfläche auf und verursacht das Aufschmelzen, Entmischen und Abdampfen der Elektrodenkomponenten. Da diese Vorgänge den Lichtbogen Energie kosten und die Lichtbogendauer maximal 10 ms (50 Hz) pro Schaltung beträgt, wird nur ein Teil der Schaltfläche bei der ersten Schaltung angegriffen. Bei der nächsten Schaltung greift der Lichtbogen einen neuen Teil der Schaltfläche an. So wächst der Anteil der vom Lichtbogen beeinflussten Fläche, bis ein stationärer Zustand erreicht wird, wenn die gesamte Schaltfläche beansprucht worden ist. Dieser Effekt wird als Einlauf des Lichtbogens bezeichnet und ist in Abbildung 5.8 beispielhaft anhand der Lichtbogenenergie für die Zusammensetzung R2 gezeigt.

Der Einlaufeffekt verursacht eine vom Schaltgefüge unabhängige hohe Lichtbogenverweildauer und dementsprechend eine hohe Lichtbogenenergie. Um diesen Effekt vom Einfluß des Gefüges auf die Schalteigenschaften zu trennen, wurden für alle Zusammensetzungen die elektrischen Ergebnisse der 200 ersten Schaltungen bei der Berechnung des Mittelwerts der Lichtbogenenergie, der Lichtbogenverweildauer und des Kontaktwiderstands nicht berücksichtigt.

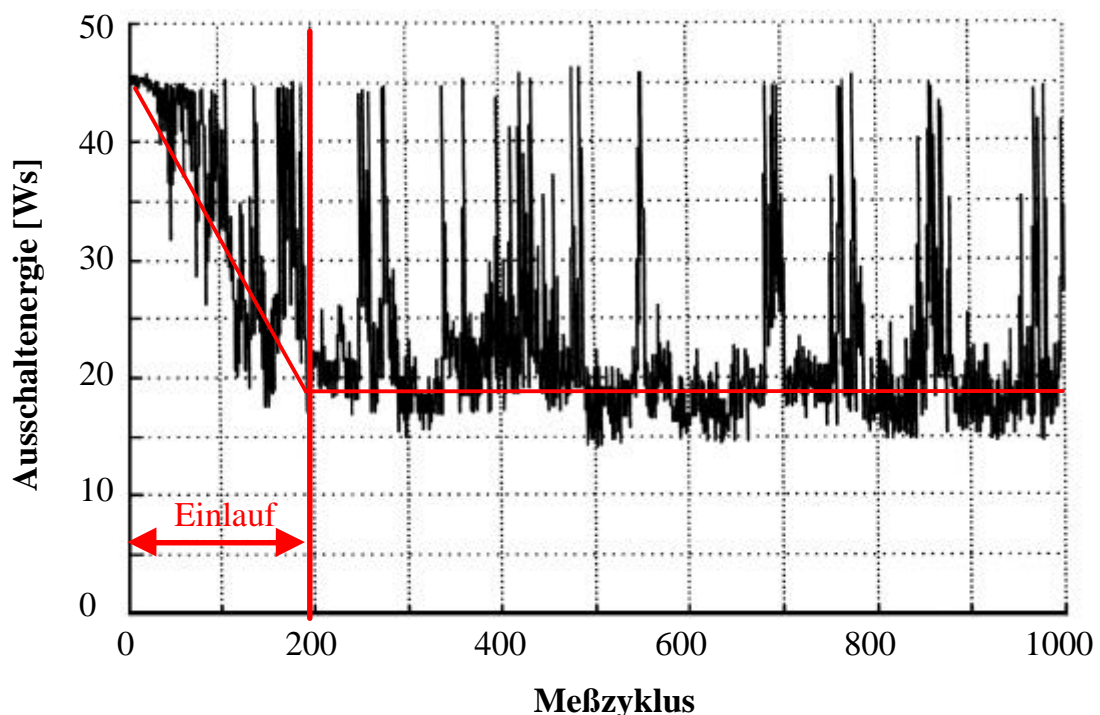


Abbildung 5.8: Verlauf der Ausschaltenergie für die Zusammensetzung R2



### 5.3.2 Abbrand

Die beobachteten Schalteigenschaften werden von der Mechanik der Schaltanlage sehr empfindlich beeinflusst. Um die Ergebnisse mehrerer Versuchsreihen quantitativ vergleichbar zu machen, wird der Abbrand über die auf der Anzahl von ausgewerteten Schaltzyklen gemittelte Lichtbogenenergie normiert. Der spezifische Abbrand  $m_w$  wird mit Gleichung 5.1 berechnet, in der  $m_e$  bzw.  $m_a$  das Gewicht der Elektroden nach bzw. vor dem Schaltversuch und  $n$  die Anzahl der ausgewerteten Schaltzyklen darstellen. Es wurde angenommen, daß die Wirkung des Lichtbogeneinlaufs auf den Masseverlust für alle Zusammensetzungen dieselbe ist.

$$m_w = \frac{m_a - m_e}{n W} \quad [\mu\text{g/Ws}] \quad \text{Gleichung 5.1}$$

Während der Schaltversuche werden der Strom- und der Spannungsverlauf zwischen den Kontaktstücken für jeden Schaltzyklus gemessen. Die vom Lichtbogen auf die Kontaktstücke umgesetzte Energie  $W$  wird nach Ermittlung der Lichtbogenverweildauer  $t_B$  mit Gleichung 5.2 berechnet.

$$W = \int_0^{t_B} U_{LM} I dt \quad [\text{Ws}] \quad \text{Gleichung 5.2}$$

Die Lichtbogenverweildauer wird über die Spannung ermittelt. Der Lichtbogen kann erst dann entstehen, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden die Lichtbogenmindestspannung ( $U_{LM} = 11,5 \text{ V}$ ) beträgt. Der Lichtbogen brennt zunächst auf seiner Entstehungsstelle, läuft dann auf die Kontaktflächen und kommutiert auf die Abbrandhörner. Dieser Zeitpunkt läßt sich an einem Anstieg der Spannung auf ca. 60 V festmachen. Die Lichtbogenverweildauer läßt sich also mit Gleichung 5.3 beschreiben:

$$t_B = t_{?U=60V} - t_{?U=11,5V} \quad [\text{ms}] \quad \text{Gleichung 5.3}$$

Der Mittelwert der Lichtbogenverweildauer über 300 oder 800 Schaltungen (500 bzw. 1000 minus 200 Schaltzyklen) ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Das Diagramm zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Lichtbogenverweildauer und dem Anteil der Zusätze. Die Geraden schneiden die Ordinate bei der Referenzzusammensetzung R2 (Ag/SnO<sub>2</sub> ohne Zusatz). Die Lichtbogenverweildauer ist minimal für reines Ag (Zusammensetzung R1).

In Abbildung 5.10 wird der spezifische Abbrand der untersuchten Materialien wiedergegeben. Auch in diesem Diagramm wird ein linearer Zusammenhang beobachtet. Beide Diagramme zeigen eine identische Reihenfolge der Zusätze.

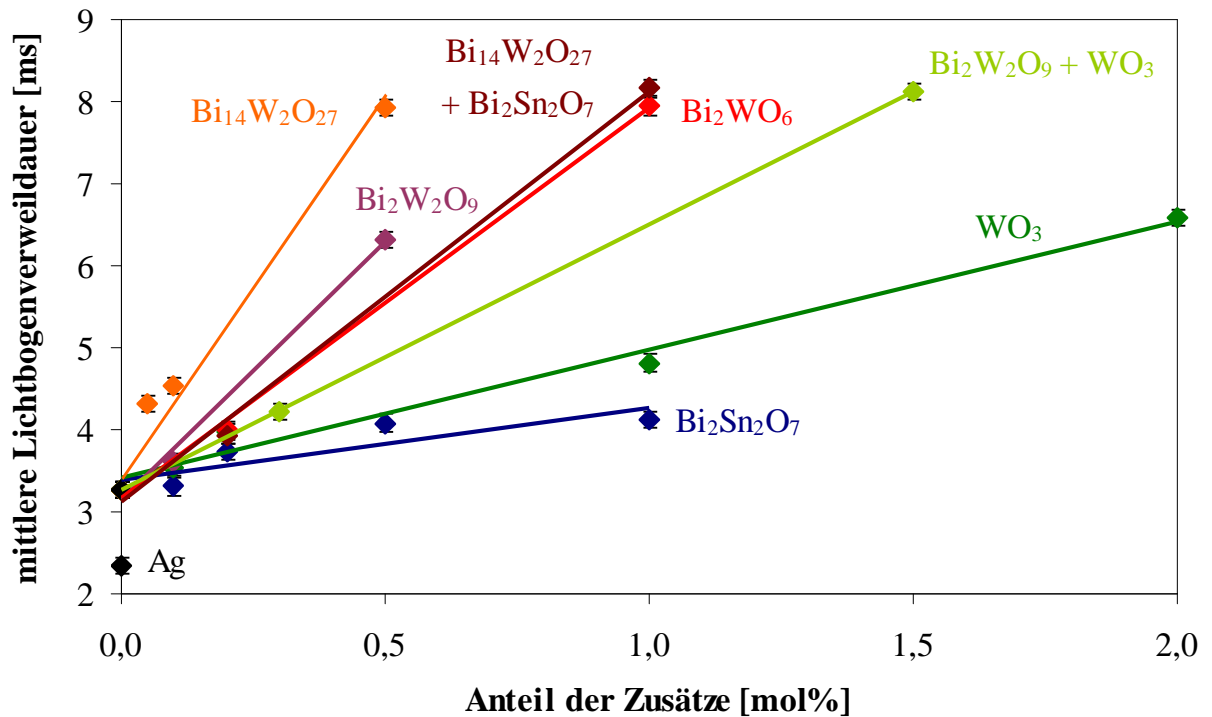


Abbildung 5.9: Verweildauer des Lichtbogens auf die untersuchten Materialien

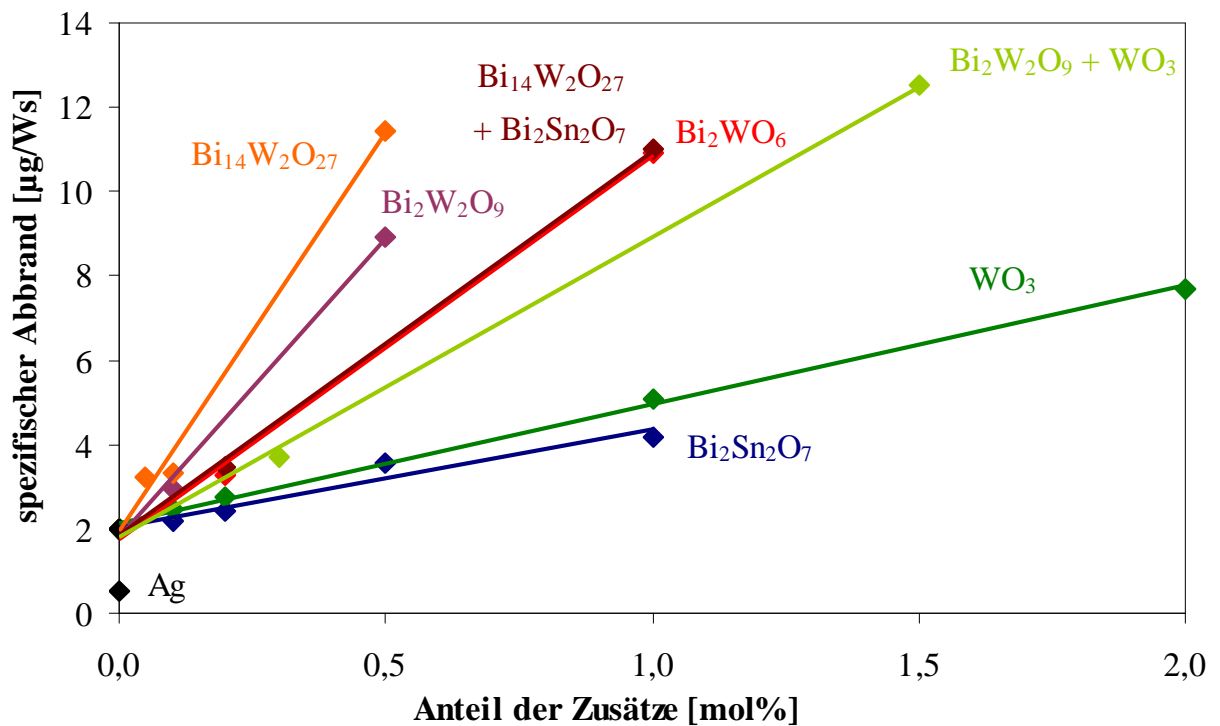


Abbildung 5.10: Spezifischer Abbrand der untersuchten Materialien

### 5.3.3 Kontaktwiderstand

Unmittelbar nach jedem Ausschaltzyklus werden die Kontaktstücke zur Messung des Kontaktwiderstands geschlossen. Die Ergebnisse des über 300 oder 800 Schaltzyklen gemittelten Kontaktwiderstands der untersuchten Materialien sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

Ag hat den geringsten Kontaktwiderstand. Die Zusammensetzung R2 (Ag/SnO<sub>2</sub> ohne Zusatz) zeigt entsprechend der Literatur (Behrens et al., 1984; Böhm, Behrens und Clasing 1981; Huck et al., 1988) einen deutlich höheren Kontaktwiderstand als reines Ag. Kleine Anteile an allen Zusätzen wirken positiv, indem sie eine Senkung des Kontaktwiderstands verursachen. Größere Mengen an Wismut-Wolframaten bewirken eine starke Zunahme des Kontaktwiderstands. Bemerkenswert ist, daß der Kontaktwiderstand von Materialien, die bis 1 mol% Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bzw. WO<sub>3</sub> enthalten, gering ist.

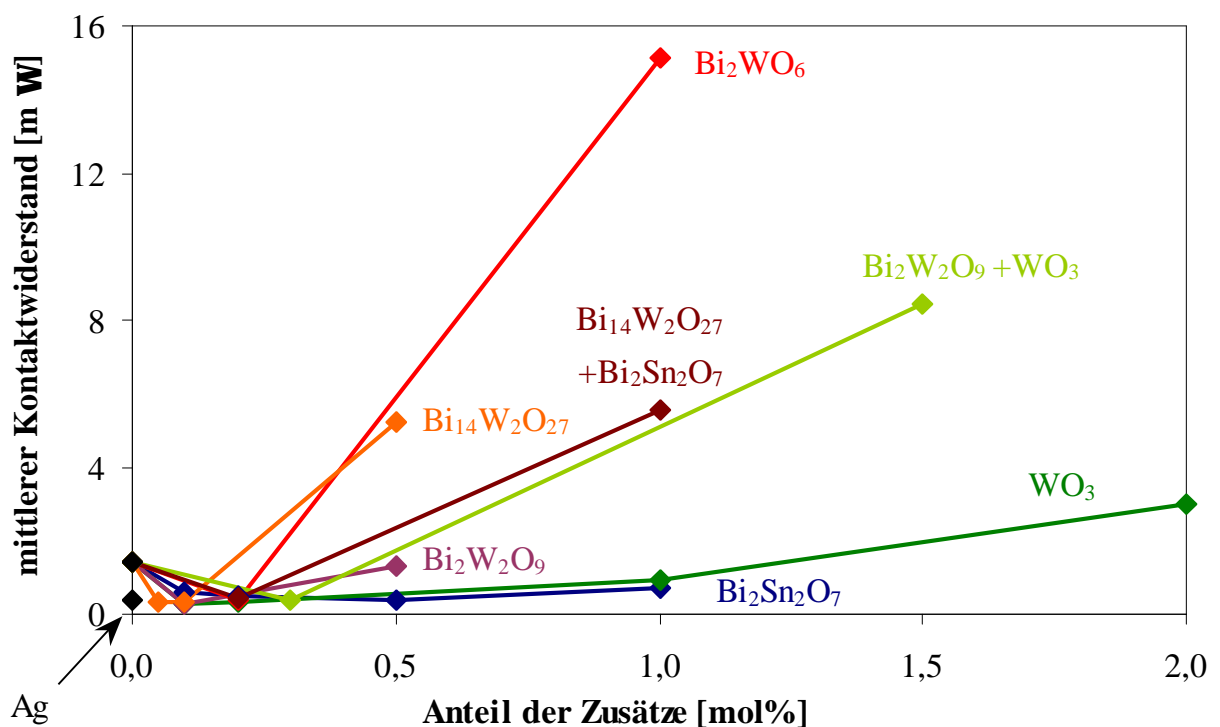


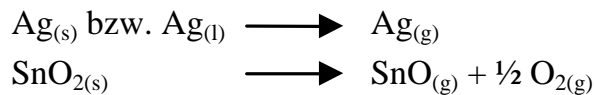
Abbildung 5.11: Kontaktwiderstand der untersuchten Materialien

### 5.4 Diskussion

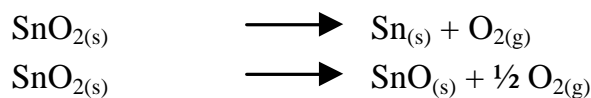
#### 5.4.1 Porenbildung

Die Porenbildung über eine Gasphase kann auf verschiedenen Wegen erfolgen:

- Abdampfen von Silber und/oder Zinnoxid:



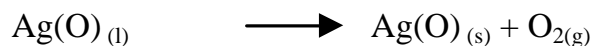
- Reduktion des Zinnoxids:



- Ausdehnung von nach der Herstellung vorhandenen Poren:



- Einschließen von Luftsauerstoff während der Erstarrung des Silbers:



Das Abdampfverhalten von Ag und  $\text{SnO}_2$  ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Bis  $1000^\circ\text{C}$  erfolgt bei beiden Komponenten keine Gewichtsabnahme. Das bedeutet, daß das Abdampfen der Komponenten bis zu dieser Temperatur nicht zur Porenbildung beiträgt. Der Einfluß der im stranggepreßten Profil anwesenden Mikroporen und einer eventuellen Reduktion von  $\text{SnO}_2$  auf die Porenbildung wurde durch Glühversuche in einer sauerstofffreien Atmosphäre (Argon) nachgeprüft. Bei  $940^\circ\text{C}$  und  $955^\circ\text{C}$  sind wenige kleine Poren zu erkennen (Abbildung 5.7). Im Vergleich zu den an Luft geglühten Proben ist der Anteil der Poren im Querschliff gering.

Der größte Teil der Poren entsteht in sauerstoffhaltiger Atmosphäre knapp unterhalb der Schmelztemperatur von Ag. Das Phasendiagramm Ag-O (Anhang 8.2) zeigt, daß O die Schmelztemperatur von Ag im Gleichgewicht um bis zu  $23^\circ\text{C}$  auf  $939^\circ\text{C}$  senkt. Bei  $955^\circ\text{C}$  schmilzt also ein Teil des Ag auf. Gleichzeitig werden zwischen 1,5 und 2 mol% O hauptsächlich in  $\text{Ag}_{(l)}$ , aber auch in  $\text{Ag}_{(s)}$ , aufgenommen. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze, ein Teil des Sauerstoffs wird von der Schmelze abgegeben und als Poren in der Probe eingeschlossen.



Dies wird durch das Gefüge nach der Glühung an Luft bei 955°C für 15 min deutlich (Abbildung 5.7). Nur die oberflächennahe Schicht enthält Poren. Das bedeutet, daß der Sauerstoff aus der umgebenden Luft stammt und in die Probe bis zur Schmelzfront eindringt. Da die Ausdehnungskoeffizienten der festen und der teils aufgeschmolzenen Bereiche unterschiedlich sind, löst sich beim Abkühlen die poröse Schicht vom Kern ab. Die Größenordnung der Eindringtiefe des Sauerstoffs durch Diffusion in die Probe kann mit Gleichung 5.4 geschätzt werden:

$$x = \sqrt{2Dt} \quad [\text{cm}] \quad \text{Gleichung 5.4}$$

Der Diffusionskoeffizient von Luftsauerstoff in flüssigem Ag beträgt bei 955°C  $D = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Degussa AG, 1995). Wenn angenommen wird, daß die ganze Probe während 15 min auf Temperatur ist (d. h. daß die Aufheizdauer vernachlässigbar ist), beträgt  $x = 3,8 \text{ mm}$ . Da die Probe aber zunächst auf Temperatur gebracht wird, kann die Diffusion nur langsamer erfolgen. Bei der geglühten Probe ist der Kern 1 mm dick. Da das Profil nach dem Strangpressen 2,5 mm dick war, beträgt die tatsächliche Eindringtiefe des Sauerstoffs 0,75 mm. Sie entspricht 20 % des Werts im theoretischen Fall. Nach 2 h bei 955°C beträgt die theoretische Eindringtiefe 11 mm. Da bei dieser Glühzeit die ganze Probe lange auf Endtemperatur war, befinden sich die Poren sowohl am Rand als auch im Kern der Probe. Die Poren sind in der ganzen Probe gleich groß und gleichmäßig verteilt. (Die scheinbar kleinere Menge an Poren im Kern der Probe ist ein Artefakt der Präparation. Die Profile wurden in Vakuum eingebettet. Das bedeutet, daß das Einbettmittel bis in eine gewisse Tiefe in die offene Porosität eindringt. Im Kern der Probe ist kein Einbettmittel vorhanden, dadurch können Poren zugeschmiert werden.)

Der Volumenanteil der Poren in den Proben nach den verschiedenen Glühbedingungen wurde mittels Bildanalyse gemessen. Die Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen sind in Abbildung 5.12 als Funktion der Glühtemperatur dargestellt. Der Porenanteil der in Argon bei 940°C oder bei 955°C, und der an Luft bei 940°C geglühten Proben sowie des Kerns der an Luft bei 955°C für 15 min geglühten Probe liegt durchwegs bei etwa 2 vol%. Die Poren entstehen durch die Ausdehnung des während der Herstellung eingeschlossenen Gases und durch den bei der Reduktion von  $\text{SnO}_2$  entstandenen Sauerstoff. Der Rand der für 15 min geglühten Probe und die für 2 h an Luft bei 955°C geglühte Probe zeigen einen deutlich höheren Volumenanteil an Poren von 8 % bzw. 15%. Je länger die Profilstücke geglüht werden, desto mehr Sauerstoff wird aufgenommen, bis das Gleichgewicht erreicht wird.

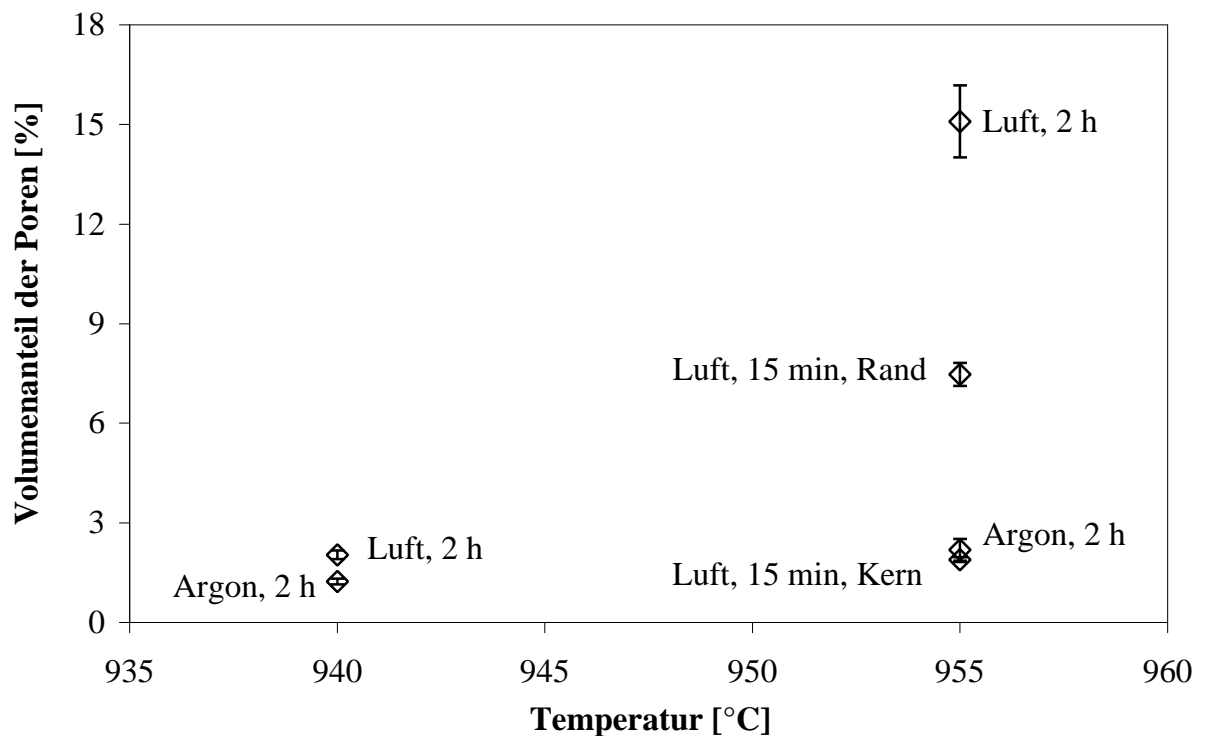


Abbildung 5.12: Volumenanteil der Poren nach der Glühung von R 2

Silber nimmt bei 955°C erhebliche Mengen an Sauerstoff auf und bei der Erstarrung entstehen Poren. Dies erfolgt während der Glühversuche und im aufgeschmolzenen Bereich der Schaltfläche während des Schaltens. Die Porenbildung während des Schaltens von Kontaktwerkstoffen auf Ag/SnO<sub>2</sub>-Basis an Luft kann demnach nicht unterdrückt werden.

#### 5.4.2 Zusammenhang zwischen Abbrand und Schaltgefüge

Abbrand und Schaltgefüge sind über die umgesetzte Energie des Lichtbogens an der Schaltfläche verknüpft. Diese Energie hängt von der Lichtbogenverweildauer ab (Gleichung 5.2). Je länger der Lichtbogen auf der Kontaktfläche verweilt, desto mehr Energie wird an der Schaltfläche zum Aufschmelzen (und Verspritzen) und Abdampfen der Komponenten umgesetzt. Demzufolge ist der Abbrand höher. Den Zusammenhang zwischen Lichtbogenverweildauer und Abbrand zeigt Abbildung 5.13.

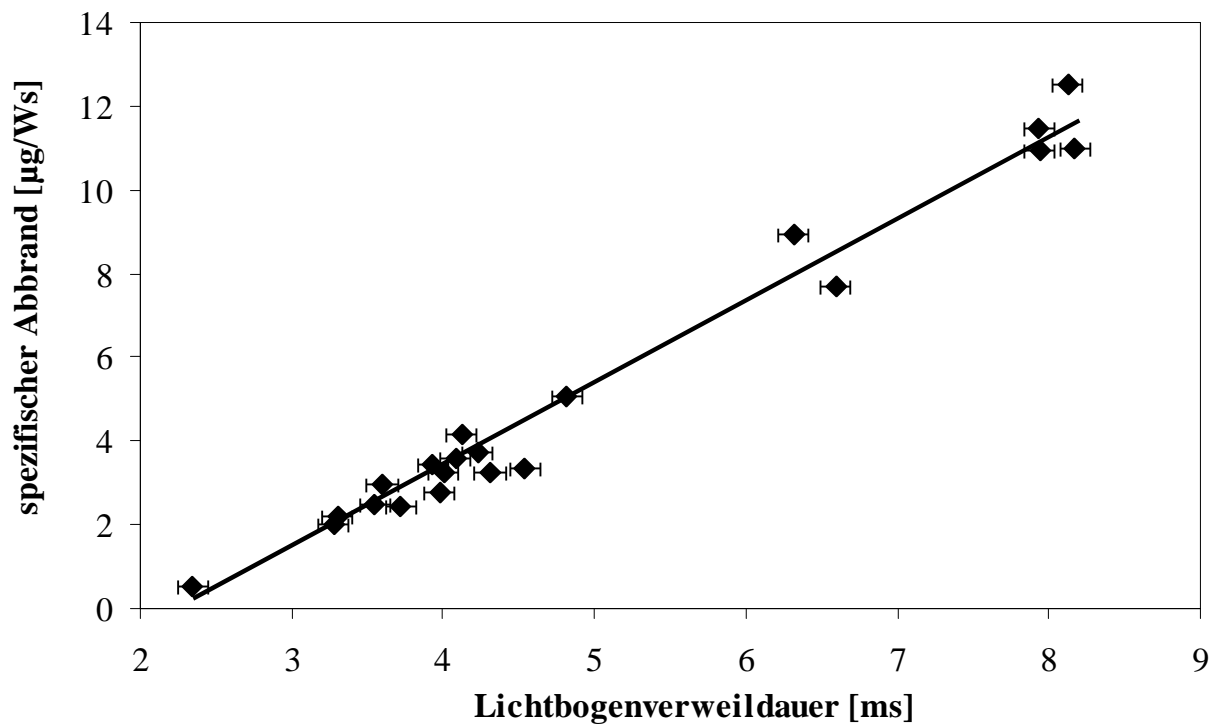


Abbildung 5.13: Zusammenhang spezifischer Abbrand - Lichtbogenverweildauer

Der spezifische Abbrand steigt linear mit der Lichtbogenverweildauer an. Diese Aussage ist unabhängig vom Anteil bzw. von der Art der Zusätze. Reines Ag (Material R1) zeigt die geringste Lichtbogenverweildauer bzw. den geringsten spezifischen Abbrand. Die oxidhaltigen Materialien weisen eine höhere Lichtbogenverweildauer und einen höheren Abbrand auf. Die Zusätze beeinflussen den Lichtbogenlauf (d. h. die Lichtbogenverweildauer) und dementsprechend auch den spezifischen Abbrand.

Die Lichtbogenbewegung auf heterogenen Materialien erfolgt, indem die vom magnetischen Blasfeld in die Laufrichtung getriebene Lichtbogensäule die Lichtbogenfußpunkte von der Kontaktfläche mit sich zieht. Der geringste Energieverlust des Lichtbogens erfolgt, wenn die Fußpunkte den geringsten Widerstand leisten (auf homogenen, leitenden Materialien) und wenn der Lichtbogen dem kürzesten Weg (Gerade zwischen Entstehungspunkt des Lichtbogens und Elektrodenrand in der Laufrichtung) folgt. Da die Fußpunkte nur auf leitenden Ag-Bereichen laufen können, müssen sie die oxidischen Bereiche überwinden, indem sie diese überspringen oder umgehen. Diese beiden Laufmechanismen sind der zeitbegrenzende Faktor der Lichtbogenbewegung bei heterogenen Materialien.

Wenn die elektrischen und mechanischen Parameter der Schaltanlage für die verschiedenen Zusammensetzungen konstant gehalten werden, bestimmen die Triebkraft des Blasfelds auf die Lichtbogensäule und die Hinderniswirkung der oxidischen Bereiche auf die Lichtbogenfußpunkte die Laufzeit. Die Triebkraft des Magnetfeldes auf die Lichtbogensäule ist bei gleichen Schaltbedingungen für jede Zusammensetzung gleich. Die Hinderniswirkung der Oxidagglomerate steigt, wenn die Größe der Oxide in der Laufrichtung des Lichtbogens zunimmt. Wenn der Lichtbogen auf Oxidagglomerate trifft, bleiben die Fußpunkte stehen und die Lichtbogensäule wird durch das magnetische Blasfeld in die Laufrichtung gekrümmt (Abbildung 5.14).

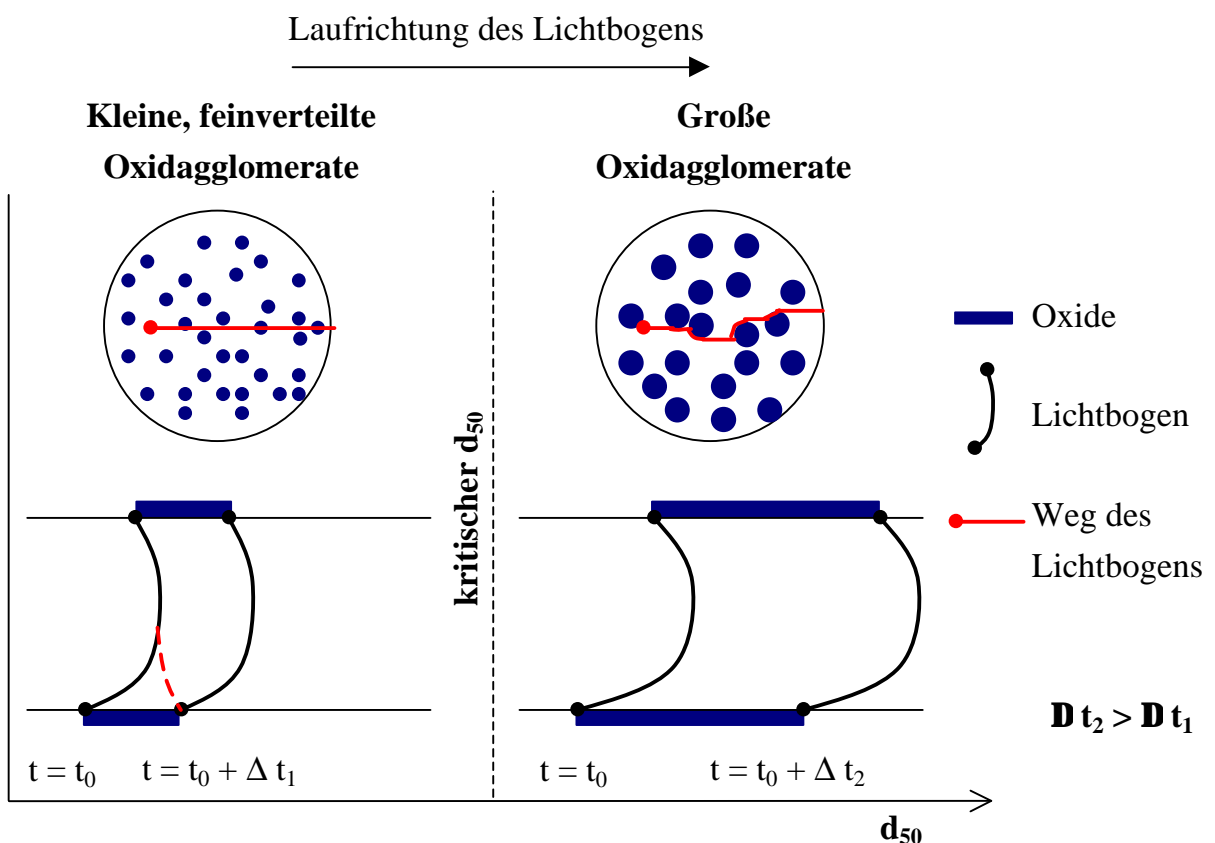


Abbildung 5.14: Lichtbogenlauf als Funktion der Agglomeratgröße (schematisch)  
oben: makroskopische Draufsicht der Elektrode  
unten: mikroskopische Quersicht des Lichtbogenlaufs

Wenn die oxidischen Agglomerate an der Schaltfläche klein sind, entsteht zwischen der gekrümmten Säule und dem Ag hinter dem Agglomerat eine Potentialdifferenz. Wenn sie den Wert des elektrischen Felds im Anoden- bzw. im Kathodenfall erreicht, wird nach dem Oxidagglomerat ein neuer Fußpunkt gebildet und der alte Fußpunkt vor dem Oxidagglomerat erlischt. So folgt der Lichtbogen einem geraden Weg von seinem Entstehungsort bis zur Elektrodenkante, von wo er auf die Abbrandhörner springt.

Wenn das Oxidagglomerat groß ist, ist die Krümmung der Lichtbogensäule zu klein, um zu einem neuen Fußpunkt zu springen, und der Fußpunkt muß um das Agglomerat laufen. Dementsprechend nehmen die Lichtbogenverweildauer und der Abbrand zu.

In Abbildung 5.15 ist der spezifische Abbrand (d. h. die Lichtbogenverweildauer) als Funktion der Größe der Oxide an der Schaltfläche dargestellt. Unabhängig von der Oxidart und -menge steigt der Abbrand zunächst linear mit der Größe der oxidischen Bereiche an der Schaltfläche. Dieser lineare Zusammenhang gilt, bis ein von der Art des Zusatzes abhängiger Schwellwert erreicht wird. Bei  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -haltigen Zusammensetzungen liegt der Schwellwert bei  $20\text{ }\mu\text{m}$ , bei allen anderen Materialien liegt er zwischen  $30\text{ }\mu\text{m}$  und  $40\text{ }\mu\text{m}$ . Der Schwellwert markiert die kritische Größe der Oxidagglomerate, ab der der Lichtbogen die Agglomerate nicht mehr überspringen kann. Ab dieser Größe muß der Lichtbogen die Agglomerate umgehen und die Agglomeratgröße in der Laufrichtung ist nicht mehr das einzige Hindernis für die Bewegung des Lichtbogens. Der Schwellwert von Wismut-Stannat-haltigen Zusammensetzungen liegt unterhalb der anderen, weil  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  deutlich stärker abdampft (Abbildung 4.4). Der Lichtbogen ionisiert den  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -Dampf und neigt dazu, an der Stelle stehen zu bleiben, weil er leicht Ladungsträger erzeugt. Diese verschärfte Hinderniswirkung auf die Fußpunkte führt dazu, daß der Lichtbogen bei kleinen Oxidagglomeraten nicht mehr springt. Die Oxidagglomerate sind noch klein genug, damit der Lichtbogen sie leicht umgehen kann.

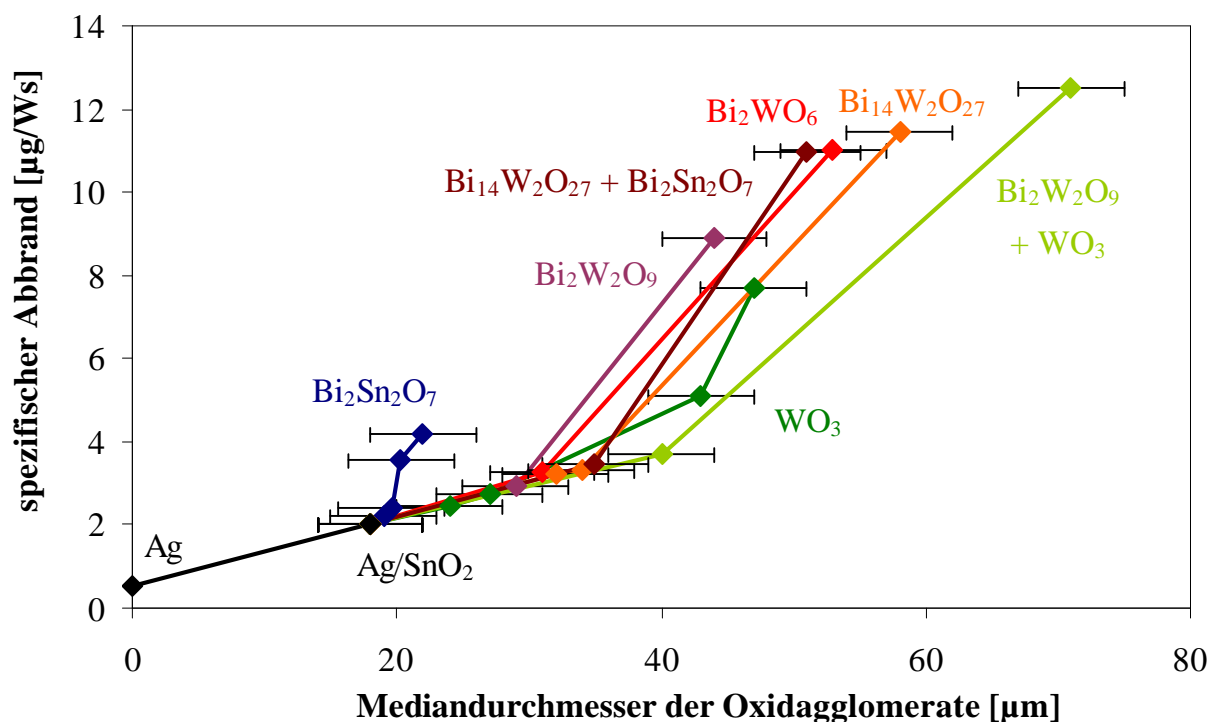


Abbildung 5.15: Spezifischer Abbrand über Größe der oxidischen Agglomerate

Der Beitrag der Komponenten (Ag, SnO<sub>2</sub> und Zusatz) auf den Abbrand läßt sich folgendermaßen unterteilen:

- Das Aufschmelzen und Verspritzen verursacht einen hohen Materialverlust.
- Das Abdampfen der Komponenten bewirkt einen niedrigeren Materialverlust.
- Die Zunahme der Größe der Oxidagglomerate an der Schaltfläche erhöht den Materialverlust.

Reines Ag zeigt bei den verwendeten Schaltbedingungen den kleinsten Masseverlust (Abbildung 5.10), obwohl der Abbrand fast ausschließlich durch Verspritzen entsteht. Die Lichtbogenverweildauer so gering ist, daß die zum Aufschmelzen umgesetzte Energie lokal niedrig bleibt. Außerdem ist die Wärmeleitung von reinem Ag deutlich höher als die eines Gemisches aus Ag und Oxid. Die Anwesenheit von SnO<sub>2</sub> in Ag führt zu einer längeren Lichtbogenverweildauer (Abbildung 5.9). Obwohl ein Teil des Abbrandes im Vergleich zu reinem Ag durch Abdampfen (statt Verspritzen) erfolgt, bewirkt die längere Abbranddauer einen höheren Materialverlust.

Wenn ein Teil des SnO<sub>2</sub> durch Wismut-Wolframate ersetzt wird, erfolgt eine Erhöhung der Lichtbogenverweildauer, weil große Oxidagglomerate entstehen (Abbildung 5.4). Außerdem schmelzen die Wismut-Wolframate unterhalb 1100°C auf (Speranskaya, 1970; Hoda und Chang, 1974) und tragen zum Verspritzen bei. Durch diese beiden negativen Auswirkungen wird der Abbrand bei Anwesenheit von Wismut-Wolframat stark erhöht. Wolframoxid zeigt eine ähnliche Wirkung auf die Größe der oxidischen Agglomerate wie Wismut-Wolframate, allerdings in einem geringeren Maß. Während des Schaltens reagiert WO<sub>3</sub> mit Ag zu Silber-Wolframat. Diese Reaktion verbraucht einen kleinen Teil der Lichtbogenenergie. Dieser positive Effekt wird aber dadurch ausgeglichen, daß Silber-Wolframate niedrigschmelzend sind und daher zum Verspritzen beitragen.

Wismut-Stannat verursacht nur eine geringe Agglomeration von Oxiden und dampft ab, ohne aufzuschmelzen. Bei diesem Zusatz sind beide positiven Beiträge zum Abbrand vorhanden: Der Lichtbogen läuft schnell und das Verspritzen wird unterdrückt. Dementsprechend bleibt der Masseverlust bis zu hohen Anteilen an Wismut-Stannat im Vergleich zu Wolframoxid- oder Wismut-Wolframat-haltigen Zusammensetzungen niedrig. Im Vergleich zu Ag/SnO<sub>2</sub> ohne Zusatz ist der Abbrand höher, da die Lichtbogenbeweglichkeit durch das starke Abdampfen von Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> stärker behindert wird.

### 5.4.3 Zusammenhang zwischen Kontaktwiderstand und Schaltgefüge

Der Kontaktwiderstand steigt unabhängig von der Art der oxidischen Zusätze mit deren Flächenanteil in der Schaltfläche. Der Zusammenhang ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Bis ca. 50 % Oxide an der Schaltfläche steigt der Kontaktwiderstand linear mit dem Flächenanteil der Oxide an der Schaltfläche. Da die Oxide an der Schaltfläche dicke Schichten bzw. Agglomerate bilden, können die Elektronen nicht durchtunneln.

Der gemessene Kontaktwiderstand,  $R_k$ , ist die Summe der Widerstände zwischen beiden Meßstellen (Abbildung 3.3) und wird mit Gleichung 5.5 beschrieben:

$$R_k = R_{KF} + 2(R_w + R_L + R_{Cu}) \quad [\Omega] \quad \text{Gleichung 5.5}$$

Vorausgesetzt ist dabei ein symmetrischer Aufbau, in dem sich an die Schaltfläche mit dem Widerstand  $R_{KF}$ , der Kontaktwerkstoff mit dem Widerstand  $R_w$ , das Lot mit dem Widerstand  $R_L$  und der Kupfer Bolzen mit dem Widerstand  $R_{Cu}$  anschließen.

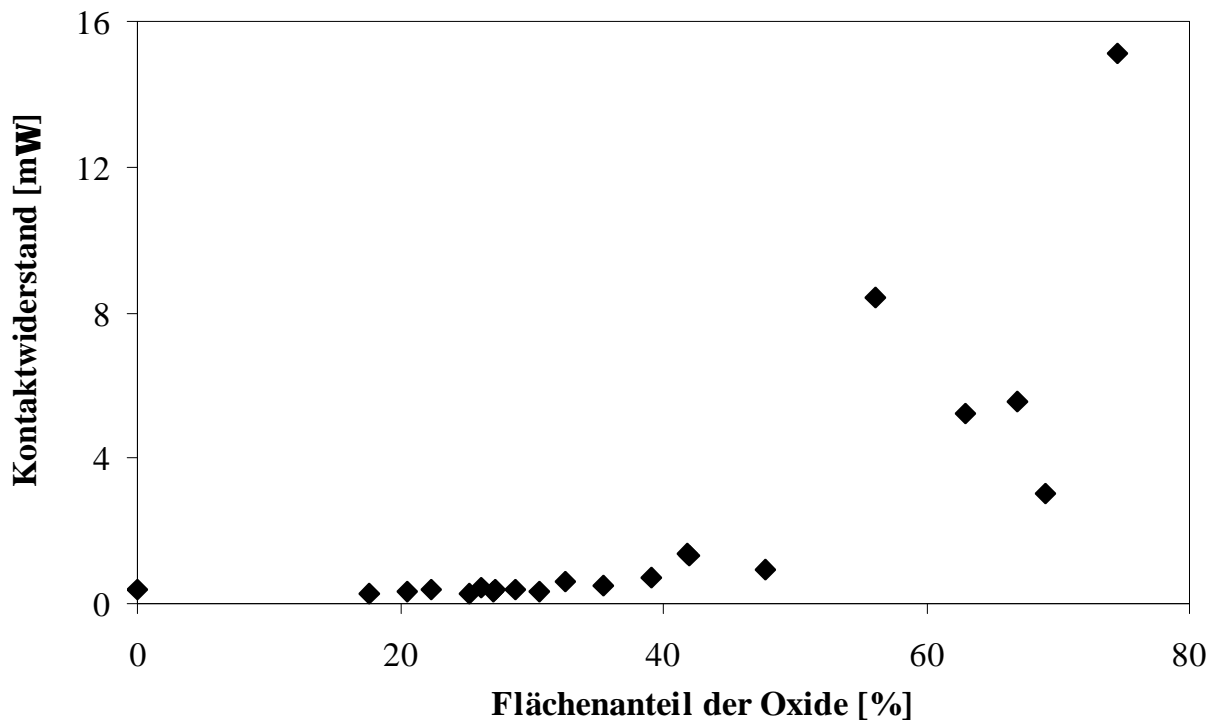


Abbildung 5.16: Kontaktwiderstand als Funktion des Flächenanteils der Oxide an der Schaltfläche

$R_{Cu}$ ,  $R_L$  und  $R_w$  lassen sich mit Gleichung 5.6 berechnen, wobei  $\rho$  der spezifische Widerstand,  $L$  die Länge und  $A$  der Querschnitt des zylindrischen Leiters sind.

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad [\Omega] \quad \text{Gleichung 5.6}$$

Die Werte von  $\rho$  und  $L$  sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben.  $A$  beträgt  $50 \text{ mm}^2$  (Radius des zylindrischen Leiters: 4 mm). Die Summe der Widerstände im Kupfer-Bolzen, im Lot und im Kontaktwerkstoff sind im Vergleich zum gemessenen Kontaktwiderstand vernachlässigbar.

	$\rho$ [mΩ.mm]	Quelle	$L$ [mm]	Widerstand [mΩ]
Cu-Bolzen	0,0175	(Degussa AG, 1995)	40	$R_{Cu}: 1 \cdot 10^{-2}$
Lot 4505	0,0740	(Doduco KG, 1974)	0,10	$R_L: 6 \cdot 10^{-4}$
Lot S15	0,1428	(Doduco KG, 1974)	0,15	$R_L: 2 \cdot 10^{-3}$
Ag/Oxid 88/12	0,0238	(Degussa AG, 1998)	2,30	$R_w: 4 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5.1: Werte von  $\rho$ ,  $L$  und der berechneten Widerstände

Der Widerstand der Grenzfläche zwischen den Elektroden ist schwierig abzuschätzen. Einmal treffen dort Oxide auf Oxide, Silber auf Silber und Silber auf Oxide. Nur die Anteile, an denen Silber auch auf Silber auf der anderen Seite trifft, lassen eine ungehinderte Stromleitung zu. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist, wie sich leicht veranschaulichen läßt, proportional zum Quadrat des Flächenanteils des Silbers. Wegen der kleinen Überlappungsflächen muß der von Holm (1979) berechnete Engewiderstand (Gleichung 2.1) berücksichtigt werden. Dieser kann für  $k$  parallele kreisförmige Silber-Berührungsflächen wie folgt berechnet werden:

$$R_e = \frac{1}{k} \frac{\rho_{Ag}}{2r_w} \quad [\Omega] \quad \text{Gleichung 5.7}$$

Der spezifische Widerstand von Silber beträgt  $\rho_{Ag} = 0,02 \text{ m}\Omega \cdot \text{mm}$  (Degussa AG, 1995) und  $2 k r_w$  ist nichts anderes als die Länge  $L_{\bar{U}}$  der Überlappungen der Silber-Bereiche von beiden Elektroden an der Schaltfläche.  $L_{\bar{U}}$  ist das Produkt aus der Länge  $L_{eff}$  des ebenen Teils der Schaltfläche (Abbildung 5.1) und dem Flächenanteil der Überlappungen der Silber-Bereiche.  $L_{\bar{U}}$  wird mit Gleichung 5.8 berechnet:



$$L_{\ddot{U}} = L_{\text{eff}} f_{\text{Ag}}^2 = L_{\text{eff}} (1 - f_{\text{Ox}})^2 \quad [\text{mm}] \quad \text{Gleichung 5.8}$$

Aus den Gleichungen 5.7 und 5.8 ergibt sich Gleichung 5.9:

$$R_e = \frac{\rho_{\text{Ag}}}{L_{\text{eff}} (1 - f_{\text{Ox}})^2} \quad [\Omega] \quad \text{Gleichung 5.9}$$

In Abbildung 5.17 ist der berechnete Engewiderstand,  $R_e$ , als Funktion des gemessenen Widerstands an der Kontaktfläche,  $R_{\text{KF}}$ , dargestellt. Der durch die Anwesenheit von Oxidagglomeraten an der Kontaktfläche erzeugte Engewiderstand beträgt nur einen Bruchteil des gemessenen Kontaktwiderstands. Dieser Effekt ist im Vergleich zur Widerstandserhöhung durch die Rauigkeit der Schaltfläche vernachlässigbar. Die Rauigkeit führt dazu, daß die Anzahl der Silber-Berührungsflächen deutlich geringer ist als die, die gemessen wurde.

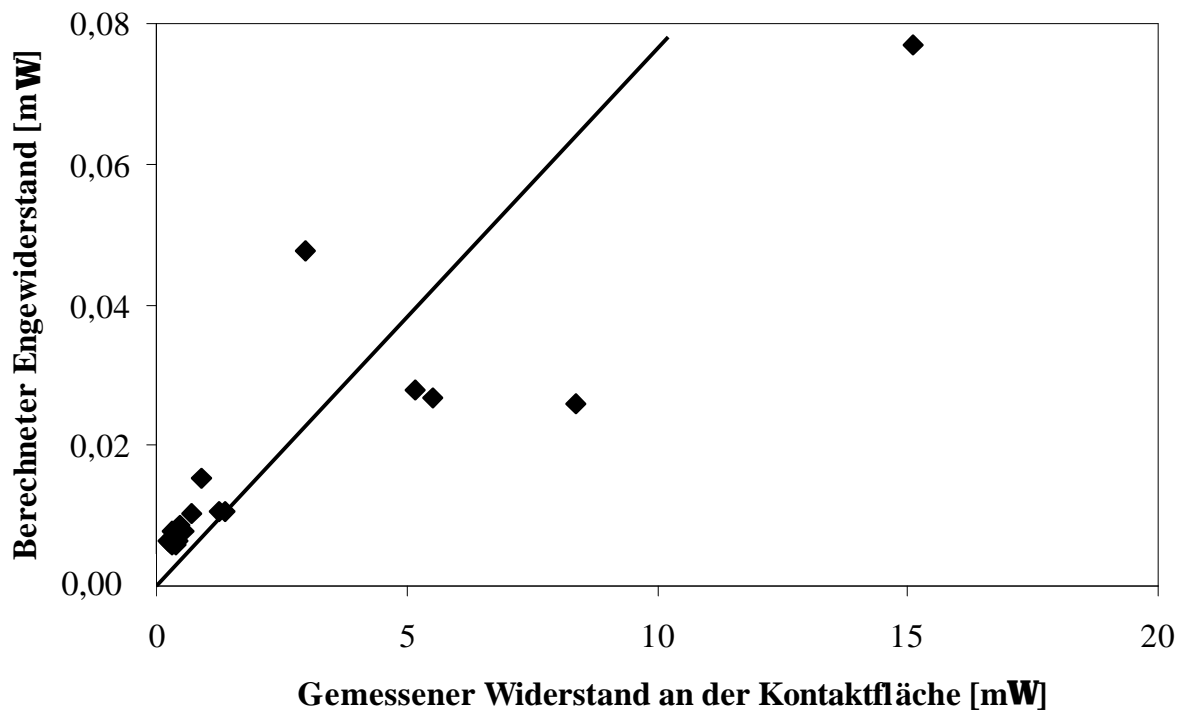


Abbildung 5.17: Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Widerstand

## 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, quantitative Zusammenhänge zwischen den Schalteigenschaften (Abbrand beim Ausschalten und Kontaktwiderstand) und dem Schaltgefüge von Kontaktwerkstoffen auf Ag/SnO<sub>2</sub>-Basis zu ermitteln, zum besseren Verständnis der Wirkungsweise von oxidischen Zusätzen beizutragen und Grundlagen für die Weiterentwicklung dieser seit langem in Schaltgeräten eingesetzten Werkstoffgruppe bereitzustellen.

Dazu wurden Materialien mit systematisch variierten Anteilen an Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder WO<sub>3</sub> pulvermetallurgisch hergestellt. Eine offene Frage war, wie sich beim Sintern der Materialien aus den Pulvermischungen die Gleichgewichtsphasen bilden. Das Auftreten einer flüssigen Phase wurde als entscheidender Schritt der Phasenbildung erkannt: Zwischen Silber und Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde ein quasibinäres Phasendiagramm ermittelt, das zeigt, daß eine eutektische Schmelze bei 730°C entsteht. Diese Schmelze bildet sich in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Zusammensetzungen beim Erreichen der Sinterungstemperatur. Das Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird durch Kapillarkräfte verteilt und reagiert zunächst mit WO<sub>3</sub> zu Wismut-Wolframat. Welches Wismut-Wolframat gebildet wird, hängt vom Verhältnis Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:WO<sub>3</sub> ab. Die röntgenographisch gemessenen Phasen sind Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (1Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2WO<sub>3</sub>), Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (1Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.1WO<sub>3</sub>) und Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub> mit einem breiten Homogenitätsbereich, der 3Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.1WO<sub>3</sub> und 7Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2WO<sub>3</sub> enthält. Wenn kein WO<sub>3</sub> in der Zusammensetzung vorhanden ist oder wenn das Verhältnis Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:WO<sub>3</sub> mehr als 2:1 beträgt, reagiert Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch mit SnO<sub>2</sub> zu Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Bei den Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-freien Zusammensetzungen tritt während der Herstellung keine Reaktion auf, so daß die Anteile der zugemischten Zusätze erhalten bleiben.

Die Materialien wurden in einer Modelleinrichtung für Starkstromschütze geschaltet. Während des Schaltens schmilzt ein Teil der Kontaktfläche auf. Die Silberschmelze und die Oxide entmischen sich, da Ag das SnO<sub>2</sub> wenig benetzt, die Oxide agglomerieren und es bilden sich Poren. Glühversuche bei unterschiedlichen Temperaturen, Dauern und Atmosphären zeigen, daß die Poren durch Einschließen des während der Erstarrung von Ag abgegebenen Sauerstoffs entstehen. Bei den vorgegebenen Herstellungsbedingungen ist es also nicht möglich, die Porenbildung während der Schaltung an Luft zu vermeiden.

Der Abbrand beim Ausschalten steigt linear mit der Lichtbogenverweildauer. Diese hängt von der Größe der Oxide an der Schaltfläche ab. Bei kleinen Oxidagglomeraten springen die Lichtbogenfußpunkte über die Oxide. Bei großen Oxidagglomeraten reicht die Krümmung der Lichtbogensäule zum Überwinden des Widerstands nicht aus. Die Fußpunkte müssen die Agglomerate umgehen. Die kritische Agglomeratgröße, bei der sich der Mechanismus ändert, hängt vom Abdampfverhalten des Zusatzes ab. Oxide mit hohem Dampfdruck ( $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ) bilden eine Quelle für Ladungsträger. Sie halten den Lichtbogen auf, so daß der Lichtbogen die Oxide schon bei kleinen Agglomeratgrößen umgehen muß. Wismut-Wolframat- und Wolframoxid-haltige Zusammensetzungen führen zu großen Oxidagglomeraten an der Schaltfläche und dementsprechend zu einem hohen Abbrand. Wismut-Stannat hat dagegen wenig Einfluß auf die Größe der Oxidagglomerate und auf den Abbrand beim Ausschalten.

Der Kontaktwiderstand steigt mit wachsendem Anteil der Oxide an der Schaltfläche. Kleine Anteile an Zusätzen bewirken eine Erhöhung der Benetzung von Ag auf  $\text{SnO}_2$ . Der Flächenanteil der Oxide an der Schaltfläche wird demnach geringer. Eine Berechnung des Widerstands der verbundenen Materialien (Kupfer, Lot, Kontaktwerkstoff) zeigt, daß diese im Vergleich zum gemessenen Widerstand ebenso vernachlässigbar sind wie der Beitrag der Einengungen der Stromlinien in den Silber-Bereichen an der Schaltfläche durch die Anwesenheit der Oxide. Bei großen Flächenanteilen an Oxiden ist die Kontaktfläche rau. Dadurch gibt es wenige Berührungsflächen von Silber auf Silber an der Kontaktfläche und der Kontaktwiderstand steigt auf ein Vielfaches des berechneten Widerstands an.

Das gewonnene Verständnis der Phasenbildung über die Reaktionen durch die eutektische Ag/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Schmelze ermöglicht es, die Art und die Menge der Zusätze im Material nach der Sinterung gezielt einzustellen. Zur Optimierung der Schalteigenschaften sollte die Auswahl der Zusätze folgende Punkte berücksichtigen: Die Lichtbogenverweildauer sollte minimiert werden. Maßnahmen, die zur Bildung kleiner Oxidagglomerate in der Schaltfläche und zur Herabsetzung des Abdampfens der Oxide führen, wirken sich positiv aus, weil dann die Lichtbogenbeweglichkeit hoch und der Abbrand gering ist.

Der Flächenanteil der Oxide an der Schaltfläche sollte minimiert werden, indem die Zusätze die Benetzung von Silber auf den festen Oxiden erhöht. Dadurch wird der Kontaktwiderstand verringert.

## 7 Literaturverzeichnis

- Ambier, J.; Bourda, C.; Jeannot, D.; Pinard, J.; Ramoni, P. (1990). Modification in the Microstructure of Materials with Air-Break Switching at High Currents. M. Braunovic (Hrsg.), *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts and 36<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 117-125.
- Amft, D. (1967). Zur Wanderung des Lichtbogens auf Laufschiene und in Isolierspaltkammern. *Elektrie*, 21 (3), 87-90.
- Amft, D. (1970). Über die Lichtbogenwanderung im Bereich geringer Geschwindigkeiten. J.B.P. Williamson (Hrsg.), *Tagungsband der 5. Internationalen Tagung über elektrische Kontakte*, Teil I. Berlin: VDE-Verlag, 111-114.
- Amft, D. (1973). The Anode Mechanism of a High-Speed Electric Arc. R.E. Armington (Hrsg.), *Proceedings of the 19<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 106-109.
- Amft, D. (1975). *Die Lichtbogenwanderung als Ergebnis unterschiedlicher Bewegungsereignisse und mit besonderer Berücksichtigung der Vorgänge an den Elektroden*. Dissertation, Technische Hochschule, Ilmenau.
- Behrens, N. (1977). Der Einfluß von Kontaktwerkstoffen auf die Lichtbogenverharrzeit. S. Dzierzbicki (Hrsg.), *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Switching Arc Phenomena Conference*, Part I. Lodz: Association of Polish Electricians, 70-73.
- Behrens, N. (1978). Arc Motion between Opening and Diverging Electrodes. R.E. Armington (Hrsg.), *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts and 34<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 243-247.

- Behrens, N.; Böhm, W.; Braumann, P.; Klepp, G. (1984). Experiences with the Contact Material Ag/SnO<sub>2</sub>. R.E. Armington (Hrsg.), *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts and 30<sup>th</sup> IEEE Holm Conference*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 185-191.
- Belbel, E.; Siffroi, L. (1982). Immobility Duration of Electric Arcs between Contactor Poles at Breaking Instant. W. Rieder (Hrsg.), *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Berlin: VDE-Verlag, 168-170.
- Böhm, W.; Behrens, N.; Clasing, M. (1981). Pulvermetallurgisch hergestellte Kontaktwerkstoffe für die Energietechnik auf der Basis Ag/SnO<sub>2</sub>. *Metall*, 35 (7), 539-543.
- Bourda, C.; Jeannot, D.; Pinard, J.; Ramoni, P. (1992). Properties and Effects of Doping Agents used in AgSnO<sub>2</sub> Contact Materials. D.S. Campbell (Hrsg.), *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Loughborough: Department of Electronic and Electrical Engineers, 377-382.
- Braumann, P.; Lang, J. (1991). Kontaktverhalten von Ag-Metalloxiden für den Bereich höherer Ströme. K.H. Schröder (Hrsg.), *VDE Fachbericht 42*. Berlin: VDE-Verlag, 89-94.
- Braumann, P.; Schröder, K.H.; Feygin, A. (1994). New Powder Metallurgical Ag/SnO<sub>2</sub> Contact Material for Different Loads. P. Slade (Hrsg.), *Proceedings of the 40<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 239-244.
- Braumann, P.; Koffler, A. (1997). Optimierung des Zusammenspiels von Kontaktwerkstoff und Schaltgerät durch Analyse des Ausschaltvorganges. K.H. Schröder (Hrsg.), *VDE-Fachbericht 42*. Berlin: VDE-Verlag, 139-147.
- Burkhard, G. (1966). Zum Kathodenmechanismus eines Lichtbogens zwischen Cu-Elektroden. *Wiss. Z. Elektrotech.*, 8, 24-42.
- Burkhard, G. (1970). Über den Zusammenhang zwischen Verharrzeit und Wanderung von Schaltlichtbögen und ihrem Kathodenmechanismus. *Elektrie*, 24 (1), 1-4.

- Burkhard, G. (1974). Über die Lichtbogenbewegung in der ersten Phase der Kontaktöffnung. A. Keil (Hrsg.), *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Paris: Société des Electriciens, des Electroniciens et des Radioélectriciens, 319-325.
- Chabrerie, J.P.; Boyer, L. (1986). Contribution to the Study of Metal Droplet Ejection. M. Antler (Hrsg.), *Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Zürich: Schweizer Elektrotechnischer Verein, 96-100.
- Cheng, L.; Xie, J. (1982). Motion of Magnetically-Driven Arcs on Oxidized Electrodes. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 5 (1), 86-89.
- Cheng, L.C.; Yan, W. (1987). Motion of Magnetically Driven Short Arcs in Air at Low Atmospheric Pressure. C.G. Chen (Hrsg.), *Proceedings of the 33<sup>rd</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 145-148.
- Cheng, L.C.; Zhao, P. (1987). Influence of Electrode Surface State and its Thermal Parameters on the Motion of Magnetically Driven Arcs. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 12 (4), 662-665.
- Degussa AG (Hrsg.) (1995). *Edelmetall-Taschenbuch* (2. Aufl.). Heidelberg: Hütig-Verlag.
- Degussa AG (Hrsg.) (1998). *Broschüre Elektrotechnik*.
- Doduco KG (Hrsg.) (1974). *Doduco-Datenbuch* (2. Aufl.). Pforzheim: Stark-Druck.
- Drücker, U. (1973). *Über die Lichtbogenbewegung im Magnetfeld von Kontaktanordnungen während des Öffnungsvorganges*. Dissertation, Technische Universität, Hannover.
- Eidinger, A.; Rieder, W. (1957). Das Verhalten des Lichtbogens im transversalen Magnetfeld. *Archiv für Elektrotechnik*, 43 (2), 94-114.

- Fang, H.; Jiang, J.; Mou, R. (1992). The Study of the Relationship between Arc Duration and Arc Energy of Relay and Microswitch Contacts. G.J.Witter (Hrsg.), *Proceedings of the 38<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 167-172.
- Fritsch, C.; Carballeira, A.; Ambier, J. (1988). A New Equipment for Study of the Motion of Arc Roots on Flat Contact Pieces. M. Antler (Hrsg.), *Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Paris: Société des Electriciens et des Electroniciens, 55-60.
- Gal'perin, E. L.; Erman, L. Y.; Kolchin, I. K.; Belova, M. A.; Chernishev, K. S. (1966). X-Ray Diffraction Examination of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  System. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11, 1137-1142.
- Gengenbach, B.; Mayer, U.; Michal, R.; Saeger, K.E. (1984). Investigations on the Switching Behaviour of  $\text{AgSnO}_2$  Materials in a Commercial Contactor. R.E. Armington (Hrsg.), *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts and 30<sup>th</sup> IEEE Holm Conference*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 243-246.
- Gönenc, I. (1960). Lichtbogenwanderung an runden Stäben. *ETZ-A*, 81 (4), 132-139.
- Gremmel, H. (1963). *Das Abbrandverhalten der Elektroden von Starkstromlichtbögen bei kurzer Lichtbogendauer*. Dissertation, Technische Hochschule, Braunschweig.
- Guile, A.E.; Hitchcock, A.H. (1975). Oxide Films on Arc Cathodes and their Emission and Erosion. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 8, 663-669.
- Harada, S.; Mano, K. (1966). The Effects of Surface Roughness on Contact Resistance. R.E. Armington (Hrsg.), *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Electric Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 39-48.
- Hesse, D. (1961). Über den Einfluß des Laufschiene materials auf die Wanderungsgeschwindigkeit von Lichtbögen. *Archiv für Elektrotechnik*, 46 (3), 149-172.

- Hetzmannseder, E.; Rieder, W. (1996). Arc Mobility on Bouncing Contacts. E. Smith (Hrsg.), *Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts and 42<sup>nd</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 87-91.
- Hoda, S. N.; Chang, L. L. Y. (1974). Phase Relations in the System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (7), 323-326.
- Holm, R. (1979). *Electrical Contacts - Theory and Application* (4. Aufl.). Berlin: Springer Verlag.
- Horn, G.; Jaeger, K.W. (1981). Arc Movement and Erosion Testing of Ag-Based Contact Materials for DC Contactors. R.E. Armington (Hrsg.), *Proceedings of the 27<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 29-34.
- Huck, M.; Mayer, U.; Michal, R.; Radbruch, J. (1988). The Switching Behaviour of Silver-Metal-Oxides in Power Relays. M. Antler (Hrsg.), *Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Paris: Société des Electriciens et des Electroniciens, 355-360.
- Itoyama, K. (1989). The Observation on the Behaviour of Cathode Spot at Early Stage of Breaking Arc. J. Hu (Hrsg.), *Proceedings of the International Conference on Electric Contacts and Electromechanical Components*. Beijing: International Academic Publishers, 549-554.
- Kang, S.; Brecher, C. (1988). Cracking Mechanisms in Ag-SnO<sub>2</sub> Contact Materials and their Role in the Erosion Process. C.G. Chen (Hrsg.), *Proceedings of the 34<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 37-46.
- Karakaya, I.; Thompson, W. T. (1990). Ag-O Phase Diagram. T. B. Massalski (Hrsg.). *Binary Alloy Phase Diagrams* (2. Aufl.). ASM International, 67.
- Keil, A.; Merl, W.A.; Vinaricky, E. (Hrsg.) (1984). *Elektrische Kontakte und ihre Werkstoffe* (2. Aufl.). Berlin: Springer-Verlag.



- Kharin, S.N. (1990). Thermocapillary Mechanism of Contact Erosion during Arcing. M. Braunovic (Hrsg.), *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts and 36<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 37-43.
- Kraus, A.; Michal, R.; Saeger, K.E. (1991). Schaltverhalten von Silber/Zinnoxid für Anwendungen im Bereich kleiner bis mittlerer Leistung. K.H. Schröder (Hrsg.), *VDE Fachbericht 42*. Berlin: VDE-Verlag, 83-87.
- Kubaschewski, O.; Evans, E.L.; Alcock, C.B. (1967). Metallurgical Thermochemistry (4. Aufl.). Oxford: Pergamon Press.
- Lee, A.; Chien, Y.K.; Koren, P.P.; Slade, P.G. (1982). High Current Arc Movement in a Narrow Insulating Channel. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 5 (1), 51-55.
- Levin, E.M.; Roth, R.S. (1964). *J. Research Natl. Bur. Standards*, 68 (A), 201.
- Lewis, T.J.; Secker, P.E. (1961). Influence of the Cathode Surface on Arc Velocity. *J. Appl. Phys.*, 32 (1), 54-64.
- Liu, J.; Lu, J. (1998). Study of Arc Moving Image with High Frame Rate CCD for Low Voltage Apparatus. G. Horn (Hrsg.), *Proceedings of the 44<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 82-86.
- Lübcke, H.U.; Röhr, A.; Schaffer, W. (1990). Mehrkomponentenwerkstoffe auf der Basis Ag-MeO als Kontaktmaterial für Niederspannungsschaltgeräte. *Metall*, 44 (7), 654-658.
- Mayer, U.; Michal, R.; Saeger, K.E.; Manhart, H.; Rieder, W. (1988). Switching Behaviour and Changes in Microstructures of Silver – Metal Oxide Contact Materials. M. Antler (Hrsg.), *Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Paris: Société des Electriciens et des Electroniciens, 361-366.
- McBride, J.W.; Weaver, P.M.; Jeffery, P. (1996). Arc Root Mobility during Contact Opening at High Current. E. Smith (Hrsg.), *Proceedings of the 18<sup>th</sup> International*

- Conference on Electric Contacts and 42<sup>nd</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 27-34.
- Michal, R. (1982). Fast Arc Running on Various Contact Materials. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 5 (1), 32-37.
- Michal, R.; Wassermann, J. (1982). Optoelectronic Position Indicators Applied to Arc Motion Research. R.E. Armington (Hrsg.), *Proceedings of the 28<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 109-118.
- Mingzhe, R.; Qiping, W. (1993). Effects of Additives on the AgSnO<sub>2</sub> Contact Erosion Behaviour. P. Slade (Hrsg.), *Proceedings of the 39<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 33-36.
- Morin, L.; Ben Jemaa, N.; Jeannot, D.; Pinard, J.; Nedelec, L.; Mercier, J.P. (1998). A Study of New Contact Materials under Break Arc in Automobile Area. K.H. Schröder (Hrsg.), *Tagungsband der 19. Internationalen Tagung über elektrische Kontakte*. Berlin: VDE-Verlag, 89-96.
- Saklatwalla, B. (1907). Über die Erzeugung hoher Temperaturen durch stufenweise elektrische Heizung von Oxyden. *Z. Elektrochem.*, 13 (35), 589-604.
- Schröder, K.H. (1967). *Das Abbrandverhalten öffnender Kontaktstücke bei Beanspruchung durch magnetisch abgelenkte Starkstromlichtbögen*. Dissertation, Technische Hochschule, Braunschweig.
- Schröder, K.H. (1968). Die Stabilisierung von Lichtbogenfußpunkten durch heterogene Werkstoffe und ihr Einfluß auf den Materialverschleiß, R.E. Armington (Hrsg.), *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 201-204.
- Schröder, K.H. (1987). Silver - Metal Oxides as Contact Materials. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 10 (1), 127-134.

- Schröder, K.H. (1997). *Werkstoffe für elektrische Kontakte und ihre Anwendungen* (2. Aufl.). Renningen-Malmsheim: Expert Verlag.
- Sillén, L. G.; Lundborg, K. (1943). X-Ray Studies on the Systems  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ ,  $\text{PbO-WO}_3$  and  $\text{PbO-MoO}_3$ . *Ark. Kemi., Mineral. Geol.*, 17A (21), 1-11.
- Sloot, J. (1977). Experimentelle Bestimmung der Lichtbogenbewegung zwischen trennenden Kontaktstücken eines Schalters. S. Dzierzbicki (Hrsg.), *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Switching Arc Phenomena Conference*, Part I. Lodz: Association of Polish Electricians, 122-125.
- Smolyaninov, N. P.; Belyaev, I. N. (1962). Investigation of the System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-PbO}$ . *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, 1345-1348.
- Speranskaya, E. I. (1970). The  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  System. *Inorg. Mater.*, 6, 127-129.
- Sun, M.; Wang, Q.; Lindmayer, M. (1993). The Model of Interaction between Arc and AgMeO Contact Materials. P. Slade (Hrsg.), *Proceedings of the 39<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 27-32.
- Szulczyk, A.; Böhm, W.; Clasing, M. (1982). Schalteigenschaften einiger pulvermetallurgisch hergestellter Ag-Metalloxid-Kontaktwerkstoffe. *Metall*, 36 (7), 740-742.
- Takahashi, T.; Iwahara, H. (1973). High Oxide Ion Conduction in Sintered Oxides of the System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ . *J. Appl. Electrochem.*, 3, 65-72.
- Timsit, R.S. (1998). Electrical Contact Resistance: Properties of Stationary Interfaces. G. Horn (Hrsg.), *Proceedings of the 44<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 1-18.
- Toguchi, T.; Tateno, M.; Motoyama, A. (1994). Effect of Ambient Gas on Arc Mobility by its Thermal Conductivity. K. Mano (Hrsg.), *Proceedings of the 17<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Nagoya: Mano Research and Development Technical Center, 505-509.

- Turner, H.W.; Turner, C. (1978). Contact Erosion and its Implications. R.E. Armington (Hrsg.), *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts and 24<sup>th</sup> IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 1-8.
- Wassermann, J.; Strof, T.; Rieder, W. (1988). Measurement of Arc Motion on Electrical Contacts Through Unperforated Opaque Walls. M. Antler (Hrsg.), *Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Paris: Société des Electriciens et des Electroniciens, 69-74.
- Watanabe, A.; Goto, M. (1978). Characterization of  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  having a Unique Layered Structure. *J. Less-Common Met.*, 61, 265-272.
- Watanabe, A.; Ishizawa, N.; Kato, M. (1985). An Outline of the Structure of  $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$  and its Solid Solutions. *J. Solid State Chem.*, 60, 252-257.
- Weber, D.; Lambert, C.; Le Bouguenec, B.; Guerlet, J.P. (1988). Influence of Additives on Sintering and Electrical Behaviour of Silver / Tin Oxide Materials. M. Antler (Hrsg.), *Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference on Electric Contacts*. Paris: Société des Electriciens et des Electroniciens, 411-416.
- Westerholt, J. (1995). *Optimierung einer Prüfeinrichtung für Ausschaltuntersuchungen und deren Anwendung in der Entwicklung von Kontaktwerkstoffen*. Diplomarbeit, Fachhochschule, Gelsenkirchen.
- Wingert, P.C.; Leung, C.H. (1988). The Development of Silver-Based Cadmium-Free Contact Materials. C.G. Chen (Hrsg.), *Proceedings of the 34<sup>th</sup> IEEE Holm Conference*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineering, 31-35.

## 8 Anhang

### 8.1 Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
$a$	Gitterkonstante	Å
$A$	Querschnitt des elektrischen Leiters	mm <sup>2</sup>
$\alpha$	Benetzungswinkel	°
Ag(O)	Mischkristall Silber-Sauerstoff	-
$B$	Magnetfeld	mT/kA
$c$	Gitterkonstante	Å
$d$	Abstand zwischen 2 Gitterebenen	Å
$D$	Diffusionskoeffizient	cm <sup>2</sup> /s
$d_{10}$	Durchmesser, den 10% der Pulverteilchen unterschreiten	µm
$d_{50}$	Medianwert (Durchmesser, den 50% der Pulverteilchen unter- bzw. überschreiten)	µm
$d_{90}$	Durchmesser, den 90% der Pulverteilchen unterschreiten	µm
$f_{\text{Ag}}$	Flächenanteil des Silbers an der Schaltfläche	-
$f_{\text{Ox}}$	Flächenanteil der Oxide an der Schaltfläche	-
$H$	Biegehöhe	[mm]
$hkl$	Millersche Indizes	-
$k$	Anzahl der kreisförmigen Silber-Berührungsflächen	-
$I$	Strom	A
$\hat{I}$	Scheitelstrom	A
$L$	Länge des elektrischen Leiters	mm
$L_{\text{eff}}$	Länge des ebenen Teils der Schaltfläche	mm
$L_{\text{Ü}}$	Länge der Überlappungen der Silber-Bereiche	mm
$m_a$	Gewicht der Elektrode vor dem Schaltversuch	g
$m_e$	Gewicht der Elektrode nach dem Schaltversuch	g
$m_w$	Spezifischer Abbrand	µg/Ws
$n$	Schaltzahl	-

Symbol	Beschreibung	Einheit
R	Elektrischer Widerstand	$\Omega$
$R_{Cu}$	Elektrischer Widerstand des Cu-Bolzens	$m\Omega$
$R_e$	Engewiderstand	$m\Omega$
$R_k$	Gemessener Kontaktwiderstand	$m\Omega$
$R_{KF}$	Elektrischer Widerstand an der Kontaktfläche	$m\Omega$
$R_L$	Elektrischer Widerstand des Lots	$m\Omega$
$r_w$	Radius der wirksamen, kreisförmigen Berührungsflächen	$\mu m$
$R_w$	Elektrischer Widerstand des Kontaktmaterials	$m\Omega$
$\rho$	Spezifischer Widerstand	$\mu\Omega.cm$
$\rho_{Ag}$	Spezifischer Widerstand des Silbers	$\mu\Omega.cm$
$\rho_{Ox}$	Spezifischer Widerstand der Oxide	$\mu\Omega.cm$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
$t_B$	Lichtbogenverweildauer	ms
T	Temperatur	K
$T_m$	Schmelztemperatur	K
$T_v$	Siedetemperatur	K
U	Spannung	V
$U_{LM}$	Lichtbogen-Mindestspannung	V
W	Lichtbogenenergie	Ws
x	Eindringtiefe von Sauerstoff in Silber	mm

## 8.2 Phasendiagramme

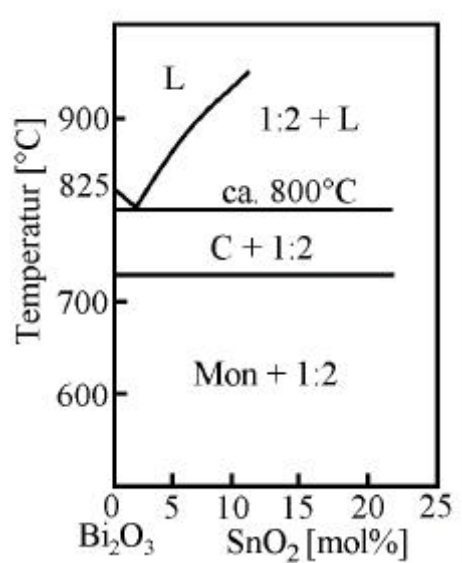


Abbildung 8.1: Wismutoxidreiche Seite des quasibinären Phasendiagramms  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  (Levin und Roth, 1964)

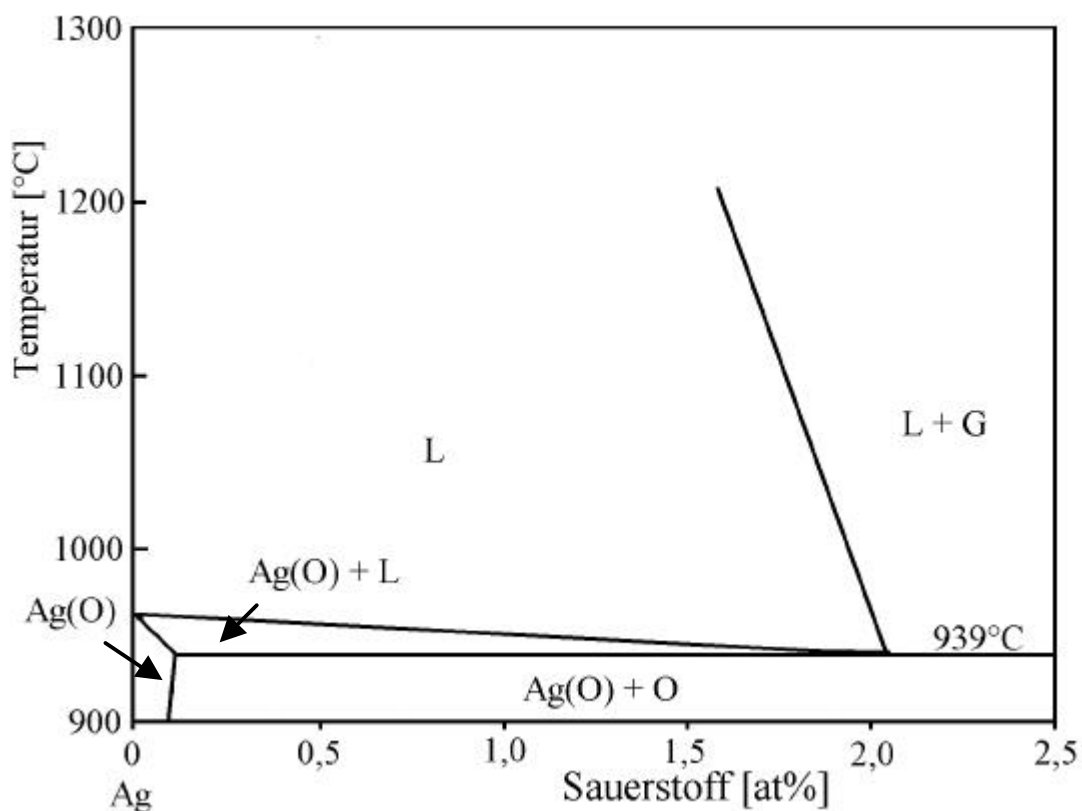


Abbildung 8.2: Phasendiagramm Ag-O bei Atmosphärendruck (Karakaya und Thompson, 1990)

### 8.3 Wertetabellen

In den Tabellen 8.1 und 8.2 sind die Ergebnisse der Schaltversuche im Ausschalt-Modellschalter bzw. der Benetzungsversuche zusammengefaßt.

Bezeichnung	$t_B$ [ms]	$m_w$ [mg/Ws]	$R_k$ [mW]	$d_{50}^{Oxid}$ [µm]	$f_{Ox}$ [-]	$L_{eff}$ [mm]
<b>R1</b>	2,348	0,523	0,376	0	0	
<b>R2</b>	3,278	2,008	1,395	14	41,9	5,6
<b>R3</b>	4,311	3,230	0,351	28	20,5	5,2
<b>H1</b>	4,084	3,581	0,374	16	28,7	6,0
<b>H2</b>	4,125	4,179	0,730	18	39,1	5,2
<b>H3</b>	4,815	5,084	0,942	39	47,8	4,8
<b>H4</b>	6,595	7,695	3,012	43	69,1	4,4
<b>H5</b>	6,315	8,916	1,302	40	42,0	5,6
<b>H6</b>	7,940	10,925	15,141	49	74,5	4,0
<b>H7</b>	8,124	12,526	8,415	67	56,1	4,0
<b>H8</b>	7,932	11,460	5,215	54	62,9	5,2
<b>H9</b>	8,170	10,993	5,533	47	66,9	6,8
<b>G1</b>	3,306	2,203	0,594	15	32,6	5,6
<b>G2</b>	3,723	2,417	0,482	16	35,5	5,6
<b>G3</b>	3,548	2,473	0,255	20	25,2	5,6
<b>G4</b>	3,975	2,753	0,352	23	27,0	4,8
<b>G5</b>	3,599	2,955	0,286	25	17,7	4,8
<b>G6</b>	4,002	3,266	0,362	27	22,3	5,6
<b>G7</b>	4,226	3,723	0,407	36	27,2	6,4
<b>G8</b>	4,542	3,336	0,332	30	30,6	6,0
<b>G9</b>	3,933	3,461	0,453	31	26,1	5,6

Tabelle 8.1: Ergebnisse der Schaltversuche im Ausschalt-Modellschalter



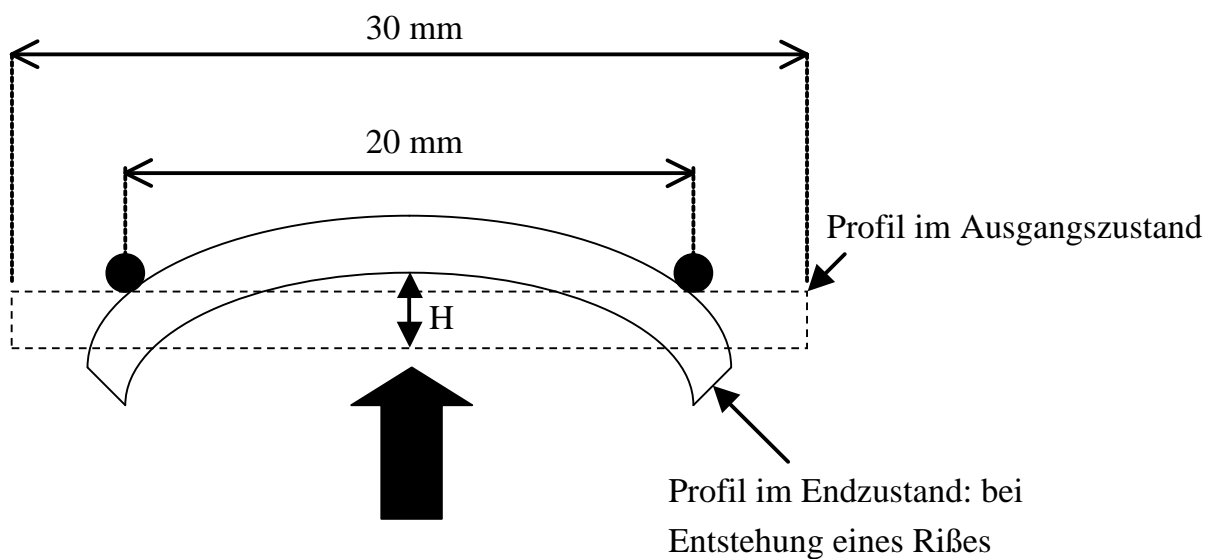
		Anteil des Zusatzes [mol%]							
		0	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	100
auf $\text{SnO}_2$	$\text{Ag/Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	117°	63°	57°	62°	79°	82°	81°	0°
	$\text{Ag/Bi}_2\text{WO}_6$	117°	91°	82°	81°	92°	92°	89°	0°
	$\text{Ag/Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$	117°	89°	86°	87°	85°	78°	76°	0°
	$\text{Ag/WO}_3$	117°	58°	61°	57°	55°	57°	55°	-
auf $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	$\text{Ag/Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$	103°	84°	78°	81°	80°	84°	84°	0°
auf $\text{WO}_3$	$\text{Ag/Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	85°	76°	81°	86°	82°	79°	80°	0°

Tabelle 8.2: Ergebnisse der Benetzungsversuche (Mittelwert aus 12 Messungen)

#### 8.4 Ergebnisse der Härtemessung und der Biegeversuche

Die Vickers-Härte der hergestellten Profile wurde gemessen. Die Last betrug 1 kg und die Dauer der Belastung 5 s. Die Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen zeigt Tabelle 8.3.

Die Biegehöhe  $H$  der Profile wurde in einer manuellen Drei-Punkt-Biegeeinrichtung gemessen (Abbildung 8.3). Die Biegehöhe ist der Abstand zwischen der Anfangsposition des Profils und der Position, in der einen Riß entsteht. Aus 3 Messungen wurde der Mittelwert berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.3 angegeben.


Abbildung 8.3: Skizze der 3-Punkt-Biegeeinrichtung und Definition der Biegehöhe  $H$

Bezeichnung	HV 1		Biegehöhe [mm]	
	Mittelwert	Mittelwert- Abweichung	Mittelwert	Mittelwert- Abweichung
<b>R1</b>	66,4	0,1	4,78	0,01
<b>R2</b>	93,9	1,0	4,56	0,17
<b>R3</b>	78,2	1,0	1,71	0,17
<b>H1</b>	75,6	0,7	2,48	0,07
<b>H2</b>	83,8	0,6	2,12	0,01
<b>H3</b>	75,9	0,9	1,40	0,13
<b>H4</b>	68,9	0,5	1,51	0,07
<b>H5</b>	76,2	0,7	1,35	0,08
<b>H6</b>	70,7	0,5	2,32	0,12
<b>H7</b>	69,4	0,4	1,30	0,07
<b>H8</b>	80,4	0,5	1,68	0,03
<b>H9</b>	83,7	0,7	1,18	0,02
<b>G1</b>	87,1	1,6	3,97	0,06
<b>G2</b>	88,5	1,1	3,40	0,05
<b>G3</b>	88,6	0,6	4,13	0,09
<b>G4</b>	83,0	2,4	4,18	0,01
<b>G5</b>	76,4	1,0	2,90	0,04
<b>G6</b>	84,5	1,5	3,21	0,06
<b>G7</b>	76,5	0,7	2,69	0,16
<b>G8</b>	81,0	0,7	2,23	0,06
<b>G9</b>	83,3	0,4	1,85	0,13

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Härtemessung und der Biegeversuche

## Danksagung

Diese Arbeit ist eine Kooperation zwischen der Technischen Universität Darmstadt und der Firma **dmc<sup>2</sup>** - Degussa Metals Catalysts Cerdec AG. Sie wurde während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Physikalische Metallkunde der Technischen Universität Darmstadt von Oktober 1998 bis Dezember 2000 angefertigt.

Ich danke:

an der Technischen Universität Darmstadt

Herrn Prof. Dr. Exner und Herrn Dr. Pompe für die Betreuung und die stets angeregten Diskussionen über die Ergebnisse und deren Interpretation,  
Herrn Prof. Dr. Ortner für die freundliche Übernahme des Mitberichtes,  
Herrn Dr. Rettenmayr und Herrn Dr. Müller für die zahlreichen Ratschläge,  
Herrn Dr. Wieder für die Betreuung bei den Röntgenanalysen,

an der Universität des Saarlandes

Herrn Prof. Dr. Breme für die freundliche Übernahme des Mitberichtes,

bei **dmc<sup>2</sup>**

Herrn Dr. Braumann und Herrn Koffler für die Diskussionen zur Durchführung und Auswertung der Schaltversuche,  
Herrn Dr. Heringhaus und Herrn Dr. Kempf für die Anregungen und Beiträge zu den werkstoffwissenschaftlichen Versuchen,  
Herrn Kron und Herrn Dr. Mann für ihre ständige Unterstützung  
und den Mitarbeitern und Praktikanten der Abteilungen TM-TFE, TM-TET und der Metallographie für die angenehme Zusammenarbeit.

## Lebenslauf

Muriel Graff

Schönbornstr. 80b

63456 Hanau

Geboren am 20.03.1975 in Colmar, Frankreich

1980 - 1990	Grund- und Hauptschule in Colmar, Frankreich
1990 - 1993	Gymnasium in Colmar, Frankreich
1993	Abitur
1993 - 1998	Studium der Werkstofftechnik an der Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, Nancy, Frankreich
07.1998	Diplôme Européen d'Ingénieur en Génie des Matériaux
1997 - 1998	Studium der Materialwissenschaft an der Universität des Saarlandes
07.1998	Diplom der Werkstofftechnik mit Auszeichnung
Seit 10.1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt Fachbereich Material- und Geowissenschaften Fachgebiet Physikalische Metallkunde

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Muriel Graff